

**W. Theilheimer**

**Synthetische Methoden  
der Organischen Chemie**

**3**

**Basel - Verlag von S. Karger - New York**

CFTRI-MYSORE



1799

Synthetic method



W. Theilheimer

Synthetische Methoden  
der  
Organischen Chemie

Repertorium  
3

Mit Titeln der Bände 1 und 2 und Generalregister

With English Index Key



1949

---

BASEL

S. KARGER

NEW YORK

1799 ✓

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright 1949 by Karger AG. Verlag, Basel

Printed in Switzerland

E1,5:4

N48:3

CFTRI-MYSORE



1799

Synthetic method..

Druck: Friedrich Reinhardt AG. Basel

### *Aus dem Vorwort zum 1. und 2. Band*

In der mit diesem Band beginnenden Buchreihe sollen neue Methoden zur Synthese organischer Verbindungen, Verbesserungen bekannter und auch bewährte ältere Methoden, die sich in den in Fachzeitschriften veröffentlichten Originalarbeiten verstreut vorfinden, laufend registriert werden.

Aufbauend auf der Weygandschen Systematik wurde versucht, alle Reaktionen an Hand weniger einfacher, wenn auch rein formaler Richtlinien zu ordnen. Dies führte zur Ausarbeitung von Reaktions-Formelzeichen, die sich im Gegensatz zu den bisherigen Trivial- bzw. Autorennamen, wie Oxydation, Friedel-Crafts-Synthese, systematisch anordnen lassen. Man kann so die Methoden, ohne ihren Namen zu kennen, mittels des Formelzeichens auffinden.

Benutzer, die an die alten Bezeichnungen gewöhnt sind, finden diese im ausführlichen alphabetischen Register, das in vielen Fällen den Gebrauch der Systematik entbehrlich machen und besonders zum Aufsuchen komplizierter Reaktionen mit Vorteil benutzt werden dürfte. Da die Sammlung für die Handbibliothek am Arbeitsplatz im Laboratorium gedacht ist, soll sie eine rasche Orientierung gestatten, ohne daß fürs erste die Literatur der Instituts- oder Werkbibliothek herangezogen werden muß. Neben der systematischen Registrierung der Methoden werden deshalb im alphabetischen Register auch Synthesen durch ihre Ausgangs- und Endprodukte registriert. Dies ermöglicht es, im Text, innerhalb der Reaktionszeichen, nach einem weiteren methodischen Kriterium, nämlich den Hilfsstoffen, einzuteilen. Neuartig ist ferner die Registrierung der komplizierten Verbindungen. Auf Sammelbegriffe wie Aufbau, Austausch, Heterocyclen sei noch besonders hingewiesen.

Die Referate beschränken sich auf das zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit einer Synthese Notwendige, wie Zahl und Art der Reaktionsstufen, die Ausbeute, wichtige, die Methode betreffende Literatur usw. Vor Ausführung einer bestimmten Synthese ist es deshalb erforder-

lich, das Zentralblatt oder ein anderes Referatenblatt und, wenn möglich, auch die Originalarbeit zu Rate zu ziehen. Um Wiederholungen zu vermeiden, wurden bei der Anwendung einer Methode in ähnlichen Fällen diejenigen ausgewählt, die am ausführlichsten beschrieben sind und die besten Ausbeuten geben. Synthesen, die in ihre Stufen zerlegt und an verschiedenen Stellen eingeordnet sind, können mit Hilfe der Vermerke *Ausg. f.* und *Darst. s.* zusammengesetzt werden.

*Basel*, im November 1945 und Februar 1948.

*W. Th.*

### **Vorwort zum 3. Band**

Dieser 3. Band der «Synthetischen Methoden» umfaßt hauptsächlich Referate von Arbeiten aus den Jahren 1946/47 mit einigen Ergänzungen aus dem Jahre 1948. Amerikanische Arbeiten wurden besonders berücksichtigt als Ausgleich für ihr Fehlen im 2. Band. Aus Zeitmangel wurde jedoch auf das Durcharbeiten früherer Jahrgänge amerikanischer Zeitschriften verzichtet, zumal sich gute Methoden meistens in den folgenden Jahrgängen wiederholen. Sollten wichtige Methoden in unserer Sammlung vermißt werden, dann bitten wir, uns darauf aufmerksam zu machen, damit wir sie in künftigen Bänden nachholen können.

Dieser Band enthält auch alle Titel der beiden vorhergehenden Bände, so daß in vielen Fällen das dreimalige Aufsuchen einer Methode in jedem Band auf ein einmaliges Nachschlagen im 3. Band reduziert werden kann.

Um das Material nicht zu sehr auf Kosten der Uebersicht anschwellen zu lassen, werden Veröffentlichungen, die nicht ganz in den Rahmen der «Synth. Meth.» passen und die in den Sachregistern der Referatenblätter leicht aufgefunden werden können, nicht aufgenommen. Arbeiten aus schwerer zugänglichen und lesbaren Zeitschriften, wie z. B. den russischen, werden im allgemeinen nur dann referiert, wenn die betreffende Methode sonst nirgends beschrieben ist. Fortsetzungen bereits aufgenommener Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, werden nicht mehr referiert, evtl. aber an der Stelle der aufgenommenen Arbeit zitiert. Diese kurzen Literaturzitate sind im 3. Band neueingeführt. Da sie keine eigenen Nummern haben, sind sie im alphabetischen Register nicht enthalten. Es empfiehlt sich deshalb bei Benutzung einer Methode aus den beiden ersten Bänden, auch

an der betreffenden systematischen Stelle des 3. Bandes nachzusehen, ob dort nicht neuere Literatur zitiert ist.

Wie in den vorhergehenden Bänden sind Doppelbindungen in Ringen weggelassen worden, wenn dadurch keine Mißverständnisse entstehen können.

Da es voraussichtlich nicht möglich sein wird, auch eine englische Ausgabe dieses Bandes zu veröffentlichen, ist dem Register ein englischer Schlüssel angefügt worden. Der englisch-sprachige Benutzer wird außerdem die meist in dieser Sprache abgefaßten Originalarbeiten zu Hilfe nehmen können.

An dieser Stelle sei den Herren mein besonderer Dank ausgesprochen, die mir seit Beginn der «Synth. Meth.» die laufenden Jahrgänge der Zeitschriften zugänglich gemacht und mir einen Arbeitsplatz in Bibliotheksnähe zur Verfügung gestellt haben: Prof. Dr. H. Erlenmeyer und Prof. Dr. T. Reichstein, Chemische Anstalt der Universität Basel, Prof. Dr. R. C. Elderfield, Department of Chemistry, Columbia University, New York City, und Dr. J. A. Aeschlimann, Director of Chemical Research, Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, New Jersey, wo ich gegenwärtig an der Fortsetzung der «Synth. Meth.» arbeite.

Herrn und Frau Dr. Sorkin-Brügger habe ich wiederum für das Korrekturlesen zu danken.

Für die großzügige Förderung meiner Arbeit an dieser Buchreihe bin ich den folgenden amerikanischen Firmen zu Dank verpflichtet:

- Abbott Laboratories, North Chicago, Ill.
- Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.
- Givaudan-Delawanna, Inc., Delawanna, N. J.
- B. F. Goodrich Co., Akron, Ohio.
- Heyden Chemical Corporation, New York.
- Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, N. J.
- Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio.
- Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N. Y.
- Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa.
- Shell Development Co., San Francisco, Cal.
- The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.

Nutley, New Jersey, USA., im Juni 1949.

*W. Th.*

## *Systematik*

Für die Reihenfolge der Methoden gelten folgende Richtlinien:

### **1. Reaktionszeichen.**

Die Einteilung erfolgt zuerst nach den Bindungen, die bei einer Reaktion entstehen. Diese erscheinen im Reaktions-Formelzeichen in Gestalt ihrer beiden Elementsymbole, z. B. die Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff als HN. Die Reihenfolge der Elemente ist die gleiche wie im Chemischen Zentralblatt und in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie: H, O, N, Hal (Halogene), S, Ü (Übrige Elemente). C steht an letzter Stelle.

Das «*Prinzip der letzten Stelle*» bestimmt die Reihenfolge der Elementsymbole und ist auch sonst nach Möglichkeit immer angewandt worden.

Die Methoden zur Herstellung einer bestimmten Bindung werden nach ihrer Bildungsweise eingeteilt. Es werden 4 Fälle unterschieden: Aufnahme ( $\Downarrow$ ), Umlagerung ( $\curvearrowright$ ), Austausch ( $\leftrightarrow$ ) und Abgabe ( $\uparrow\downarrow$ ).

Die weitere Einteilung ergibt sich aus den Bindungen, die bei der Reaktion gelöst werden. Von den Elementen, die an diesen Bindungen beteiligt sind, werden im allgemeinen bei Aufnahme und Umlagerung zwei, bei Austausch und Abgabe eines in das Reaktionszeichen aufgenommen.

Die Bildung des Reaktionszeichens wird durch folgende vereinfachende Annahmen erleichtert:

1. Die Bindungen für die Registrierung ergeben sich rein formal aus den Strukturformeln, ohne daß auf Reaktionsmechanismen Rücksicht genommen wird.
2. Doppel- und Dreifachbindungen werden 2 bzw. 3 Einfachbindungen gleichgesetzt.
3. Es werden in der Regel nur stabile organische Verbindungen berücksichtigt. Zwischenprodukte, wie z. B. Grignard-Verbindungen, Na-Malonester und anorganische Reaktionspartner, wie z. B. Salpetersäure, werden deshalb nicht zur Bildung des Reaktionszeichens herangezogen.

### **Beispiele**

siehe Band 2, Seite VI

### **Systematische Uebersicht**

siehe Seite 411

## 2. Hilfsstoffe.

Eine weitere Unterteilung, die im Reaktionszeichen nicht mehr zum Ausdruck kommt, wird nach den für die Reaktion charakteristischen Hilfsstoffen vorgenommen. Ihre Reihenfolge richtet sich im wesentlichen nach dem periodischen System. Hilfsstoffe, die sich aus mehreren Bestandteilen zusammensetzen, werden nach demjenigen eingeteilt, der für die Reaktion verantwortlich ist, z. B. steht  $\text{KMnO}_4$  bei Mn,  $\text{NaClO}$  bei Cl. Geht ein Bestandteil des Hilfsstoffs in das Reaktionsprodukt ein, dann ist der Rest als Träger dieses Bestandteils für die Einordnung maßgebend; das ist z. B. bei einer Chlorierung mit  $\text{PCl}_5$  Phosphor, bei einer Nitrosierung mit  $\text{NaNO}_2$  Natrium.

**3.** Innerhalb dieser Unterteilung sind die einzelnen Referate von einfachen zu komplizierten Beispielen fortschreitend angeordnet.

**4.** Treten bei einer Reaktion Veränderungen an mehreren Bindungen ein, wie z. B. bei Ringschlüssen, oder kann sie auf verschiedene Art durchgeführt werden, dann wird sie, falls notwendig, an mehreren Stellen eingeordnet. Das Hauptzitat steht in diesen Fällen in der Regel an der letzten Stelle; an den übrigen Stellen befinden sich Hinweise auf dieses.

## Alphabetisches Register

Im alphabetischen Register finden sich als Schlagworte Methoden, Verbindungsklassen, Reagenzien und dgl.; Einzelverbindungen und Autoren, soweit nicht eine Methode nach ihnen benannt ist, sind, wie bisher, in den Registern der Referatenblätter zu suchen. Auf *kompliziertere Verbindungen*, z. B. mit mehreren funktionellen Gruppen, ist bei den entsprechenden einfacheren Verbindungen unter «spezielle» hingewiesen, z. B. bei Carbonsäuren auf Aminocarbonsäuren. Beginnend mit diesem Band sind unter der Bezeichnung «spezielle m. a. W. s.» nur solche Verbindungen aufgeführt, die einen anderen Wortanfang haben und deshalb an einer anderen Registerstelle stehen. Methoden zur Synthese eines bestimmten *Endprodukts* findet man beim Schlagwort dieses Endprodukts unter «aus» registriert, z. B. Carbonsäuren aus Alkoholen, Kohlenwasserstoffen. Synthesen, die sich mit einem bestimmten *Ausgangsmaterial* ausführen lassen, sind bei dem Schlagwort des Ausgangsmaterials unter «Ausg. f.» = Aus-

## VIII

gangsmaterial für (die Darstellung von ...) zu suchen, z. B. Alkohole, Ausg. f. Ketone, Carbonsäuren.

Die Bezeichnungen der Verbindungsklassen beziehen sich in der Regel nur auf funktionelle Gruppen, die bei der Reaktion verändert werden. Eine Reaktion, bei der aus einer Aminocarbonsäure ein Aminoalkohol entsteht, wird demnach unter «Alkohole aus Carbonsäuren», bzw. «Carbonsäuren, Ausg. f. Alkohole» registriert. Ringbezeichnungen können sich auch auf die entsprechenden hydrierten Ringe beziehen. Sind hydrierte Ringe aber besonders aufgeführt, dann ist bei ihnen, wie auch in einigen anderen Fällen, von der Inversion Gebrauch gemacht worden, wie sie in den Sachregistern der «Chemical Abstracts» üblich ist. Z. B. stehen Dihydrofurane unter Furane, Dihydro-. Griechische Buchstaben und Einzelbuchstaben, die vom eigentlichen Namen durch Bindestrich getrennt sind, werden bei der alphabatischen Anordnung nicht berücksichtigt, z. B. stehen «O-Acetyl-derivate» unter A.

### **Abkürzungen**

siehe Seite 406.

## Herstellung der H—O-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff**  $\text{HO} \Downarrow \text{HC}$   
 s.  $\text{OC} \Downarrow \text{HC}$

**Anlagerung an Sauerstoff**  $\text{HO} \Downarrow \text{O}$

*Nickel*  $\text{Ni}$   
**Oxyverbindungen aus Peroxyden** ←  
 s. 2, 1

**Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff**  $\text{HO} \Downarrow \text{ON}$

*Phenylhydrazin* ←  
**Dioxyindole aus Isatogenen** ←  
 s. 2, 2

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff**  $\text{HO} \Downarrow \text{OC}$   
 s.  $\text{HC} \Downarrow \text{OC}$ ,  $\text{OC} \Downarrow \text{OC}$ ,  $\text{NC} \Downarrow \text{OC}$ ,  $\text{SC} \Downarrow \text{OC}$ ,  $\text{CC} \Downarrow \text{OC}$ .

### Austausch

**Stickstoff  $\downarrow$**   $\text{HO} \ddagger \text{N}$

*Natriumjodid*  $\text{NaJ}$   
**Abspaltung der Nitratgruppen** ←  
**von Kohlehydrat-salpetersäureestern**  
 s. 2, 3

*Zink/Eisen*  $\text{Zn/Fe}$   
 s. 2, 4

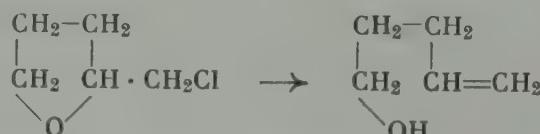
*Aluminiumpulver*  $\text{Al}$   
**Naphtole aus Diazo-oxyden** ←  
 s. 2, 104

**Palladium-Kohle****Pd-C****Spaltung von Salpetersäureestern** $\text{ONO}_2 \rightarrow \text{OH}$ 

1. Mit Pd-Kohle können Salpetersäureester bei Zimmertemp. u. mäßigem Überdruck so hydriert werden, daß die Reduktion bei molekularem N<sub>2</sub> aufhört. Es wurden in fast quantitativer Ausbeute Sacharose, Laevoglucosan u. Methylglucosid aus den vollnitrierten Derivaten erhalten. (L. P. Kuhn, Am. Soc. 68, 1761 (1946).)

**Halogen ↓****HO↑Hal****Natrium****Na****Furanring-Oeffnung****C**

2.

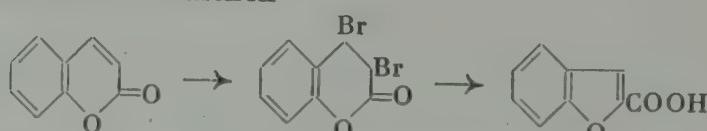


Na-Pulver in wasserfreiem Ae. unter schnellem Rühren und Eiskühlung tropfenweise innerhalb 5 Stdn. mit Tetrahydrofurfurylchlorid (Darst. s. 459) in wasserfreiem Ae. versetzt u. noch 2 Stdn. weitergerührt → 4-Penten-1-ol. A: 76–83%. (L. A. Brooks u. H. R. Snyder, Org. Synth. 25, 84 (1945).)

**Alkoh. Kalilauge****KOH****Benzofurane aus Cumarinen**

←

3.



Zu einer Lsg. von Cumarin in Chlf. bei Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. unter gutem Rühren Br<sub>2</sub> in Chlf. getropft u. überschüssiges Br<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> entfernt → Cumarin-dibromid (A: 70%) zu einer Lsg. von KOH in abs. Alk. unterhalb 20° unter gutem Rühren innerhalb ca. 30 Min. gegeben u. unter weiterem Rühren 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht → Cumarilsäure (A: 82–88%). (R. C. Fuson, J. W. Kneisley u. E. W. Kaiser, Org. Synth. 24, 33 (1944).)

**Natriumsulfit****Sulfinsäuren aus Sulfonsäurechloriden** $\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SO}_2\text{H}$ 

s. 1, 5, 581

**Schwefel ↓****HO↑S****Natriumamalgam****Na, Hg****Detosylierung** $\text{OTs} \rightarrow \text{OH}$ 

s. 2, 6.

*Natriumalkoholat*

NaOR

**Detosylierung bei schwer spaltbaren Verbindungen**  
s. 2, 7**Kohlenstoff  $\downarrow$** **HO  $\rightleftharpoons$  C***Natrium*

Na

**Verseifung von Benzoylderivaten**  
s. 2, 8OBz  $\rightarrow$  H*Natronlauge*

NaOH

**Desacetylierung**  
s. 3, 227OAc  $\rightarrow$  OH**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**  
s. 2, 823COOR  $\rightarrow$  COOH**Cumarinring-Oeffnung**  
s. 1, 104

C

*Kalilauge*

KOH

**Desacetylierung**  
s. 2, 9; 3, 227OAc  $\rightarrow$  OH**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**  
s. 2, 10/11COOR  $\rightarrow$  COOH**aus schwerverseifbaren****Carbonsäureestern**

s. 2, 21, 21

**Ketone aus Oxidoverbindungen** $\leftarrow$ 

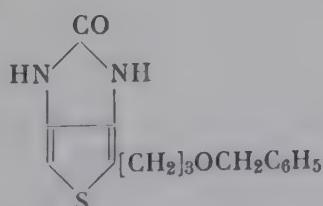
s. 2, 13

*Natriumalkoholat*

NaOR

**Desacetylierung bei Glykosiden**  
s. 1, 1OAc  $\rightarrow$  OH*Natrium/fl. NH<sub>3</sub>*Na/NH<sub>3</sub>**Spaltung von Benzyläthern**ROR  $\rightarrow$  ROH

4.



Zu einer Lsg. von 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -benzyl-oxypropylthiophen in fl. NH<sub>3</sub> unter Röhren Na in kleinen Stücken zugegeben, unmittelbar hierauf NH<sub>4</sub>-Chlorid zugefügt und NH<sub>3</sub> bei Zimmertemp verdampfen gelassen → 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -oxypropylthiophen. A: 83,5 %. (L. C. Cheney J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)

*Alkali in Pyridin*

←

**Aetherspaltung**

s. 1, 2

*Kaliumcarbonat*

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**Desacetylierung**

s. 2, 14

OAc → OH

**Vorsichtige Abspaltung der Carbäthoxyl-Gruppe** OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → OH

s. 2, 15

*Kaliumhydrogencarbonat*

KHCO<sub>3</sub>

**Partielle Verseifung**

s. 1, 3

OAc → OH

**Desacetylierung bei Glykosiden**

s. 1, 220

*Methylmagnesiumjodid*

CH<sub>3</sub>MgJ

**Aetherspaltung**

s. 2, 20

ROR → ROH

*Bariumhydroxyd*

Ba(OH)<sub>2</sub>

**Desacetylierung**

s. 2, 16/7

OAc → OH

**Desacetylierung bei Glykosiden**

s. 1, 217

**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**

COOR → COOH

s. 3, 81

*Bariummethylat*

Ba(OR)<sub>2</sub>

**Desacetylierung**

s. 1, 5

OAc → OH

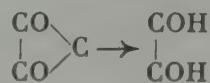
**Desacetylierung bei Glykosiden**

s. 1, 4

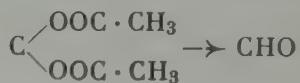
- Debenzoylierung bei Glykosiden**  $\text{OBz} \rightarrow \text{OH}$
5. 2,3,4-Tribenzoyl-methyl- $\alpha$ -d-rhamnopyranosid (Darst. s. 66) mit Bariummethylat in Methanol 30 Min. geschüttelt und 24 Stdn. bei 25° stehen gelassen  $\rightarrow$  Methyl- $\alpha$ -d-rhamnopyranosid. A: 94 %. (W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 628 (1946).)
- Aluminiumchlorid**  $\text{AlCl}_3$
- Aetherspaltung**  $\text{ROR} \rightarrow \text{ROH}$   
s. 1, 6/7; 2, 18
- Essigsäure**  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- Partielle Verseifung von Polyacetalen**  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \backslash \text{C} \\ | \\ \text{CO} / \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{COH} \\ | \\ \text{COH} \end{array}$   
s. 2, 19
- Ameisensäure/Acetylchlorid**  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COCl}$
- Schonender Abbau methylierter Polysaccharide**  $\text{ROR} \rightarrow \text{ROH}$   
s. 1, 8
- Pyridin-hydrochlorid**  $\leftarrow$
- Aetherspaltung**  
s. 1, 9; 2, 20/1
- Phosphor/Jodwasserstoffsäure**  $\text{P/HJ}$
- Aetherspaltung**  
s. 3, 11
- Schwefelsäure**  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Spaltung von Methyläthern**
6. 3,5-Dinitroanisol mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 Stdn. im Oelbad auf 145° erhitzt  $\rightarrow$  3,5 Dinitrophenol. A: 90 %. (P. E. Verkade u. P. H. Witjens, R. 65, 361 (1946).)
7. 6-Methoxylepidin mit 60 %ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 Stdn. bei 135—137° gekocht  $\rightarrow$  6-Oxylepidin. A: quantitativ. (M. A. Clapp u. R. S. Tipson, Am. Soc. 68, 1332 (1946).)
- Glykosidspaltung**
8.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{OH}$   
 $\alpha$ -Methyl-d-mannosid in 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Stde. mit Wasserdampf destilliert und hierauf mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert  $\rightarrow$  d-Mannose. A: 60—70 %. (J. T. Sheehan u. W. Freudenberg, Org. Synth. 22, 86 (1942).)
9. Monomethyl- $\beta$ -methylarabinosid mit 20 Teilen 5 %ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn. gekocht und mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert  $\rightarrow$  Methylarabinose. A: 90 %. —

Die Hydrolyse mit HCl gab wegen der Bildung von Furfuralderivaten geringe Ausbeuten. (M. A. Oldham u. J. Honeyman, Soc. 1946, 986.)

## **Spaltung von Acetalen**



## **Aldehyde aus Aldehydacetaten**



## **Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**



### *Salzsäure*

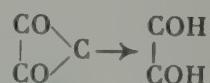
HCl

## Glykosidspaltung

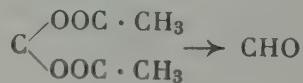


## Spaltung von Trityläthern

## **Spaltung von Acetalen**



## **Aldehyde aus Aldehydacetaten**



## Partielle Desacetylierung s. 2, 29



## **Debenzoylierung**



## Bromwasserstoffsäure

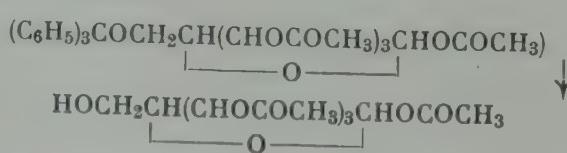
HBr

## Aetherspaltung

$$\text{ROR} \rightarrow \text{ROH}$$

## Spaltung von Trityläthern

10.



6-Trityl-1, 2, 3, 4-tetraacetyl- $\beta$ -d-glucose (Darst. s. 212) in der Wärme in Essigsäure gelöst, auf ca. 10° gekühlt, eine gesätt. Lsg. von HBr in Essigsäure zugegeben, ca. 45 Sek. geschüttelt, sofort filtriert u. in kaltes W. gegossen → 1, 2, 3, 4-Tetraacetyl- $\beta$ -d-glucose. A: 55%. (D. D. Reynolds u. W. L. Evans, Org. Synth. 22, 56 (1942).)  
s. a. 2, 249

←

**Oxycarbonsäuren aus Methoxynitrilen**  
s. 2, 236

*Jodwasserstoffsäure/Phosphor*

HJ/P

**Spaltung von Methyläthern**

ROR → ROH

11. N-Methyl-(3-methoxy-4-oxybenzyl)-alanin (Darst. s. 610) in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit rotem P und einer Mischung von Acetanhydrid u. HJ (D. 1, 7) 3 Stdn. gelinde gekocht → N-Methyl-3, 4-dioxyphenylalanin. A : 82%. (V. Deulofeu u. T. J. Guerrero, Org. Synth. 22, 89 (1942).)

*Nickel*

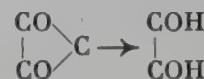
Ni

**Spaltung von Benzyläthern**

s. 2, 32

**Spaltung von Acetalen**

s. 2, 33/4

*Palladium-Calciumcarbonat*Pd · CaCO<sub>3</sub>**Spaltung von Benzyläthern**

s. 2, 35

ROR → ROH

*Palladium-Kohle*

Pd · C

s. 1, 13/4

**Spaltung von Trityläthern**

s. 1, 216

**Abgabe****Sauerstoff ↓**

HO ↑ O

*Natriumsulfit*Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**Alkohole aus Peroxyden**

OOH → OH

s. 1, 15/6

## Herstellung der H—N-Bindung

### Aufnahme

#### Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff

HN ↓ ON

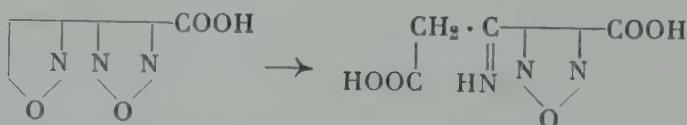
*Natriumalkoholat*

*NaOR*

**Isoxazolring-Oeffnung**  
**Furazane**

C

12.



0,9 g 4-(3-Isoxazolyl)-3-furazan-carbonsäure mit einer Lsg. von Na in abs. Alk. auf dem Dampfbad erwärmt u. über Nacht stehengelassen → 1,1 g Na-Iminomalonyl-furazan-carboxylat. (A. Quilico u. M. Freri, G. 76, 3 (1946).)

#### Anlagerung an Stickstoff

HN ↓ NN

*Zinkstaub*

Zn

**Hydrazoverbindungen aus Azoverbindungen**

$\text{N} : \text{N} \rightarrow \text{NH} \cdot \text{NH}$

**Totalreduktion von Bisazoverbindungen**  
s. 1, 17

**Milde Reduktion von empfindlichen Hydrazoverbindungen**  
s. 1, 18

*Schwefelwasserstoff*

*H<sub>2</sub>S*

**Partielle Reduktion von Nitroazoverbindungen**  
s. 1, 19

*Schwefeldioxyd*

*SO<sub>2</sub>*

**Hydrazinocarbonsäuren**  
s. 1, 261

*NHNH<sub>2</sub>*

*Nickel*

*Ni*

**Reduktive Cinnolinring-Oeffnung**  
s. 2, 36

C

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff** **HN ↓ NC**  
 s. a. HC ↓ NC, OC ↓ NC, NC ↓ NC, HalC ↓ NC

*Ohne Hilfsstoffe* **o. H.**

**Thiazoline** **○**  
 s. 1, 490

**Lithium** **Li**

**Triazine** **○**  
 s. 1, 285

**Ammoniak** **NH<sub>3</sub>**

**Thioamide aus Nitrilen** **CN → CSNH<sub>2</sub>**  
 s. SC ↓ NC

**Zinn** **Sn**

**Chinolinring** **○**  
 s. 2, 649

## Austausch

**Sauerstoff ↑** **HN ↑ O**

*Elektrolyse* **↖**

**Amine aus Nitroverbindungen** **NO<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub>**  
 s. 1, 292

**Natrium** **Na**

**Amine aus Oximen** **CHNOH → CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>**  
 s. 2, 37

**Natriumamalgam** **Na, Hg**

s. 1, 20

**Amine aus Nitroverbindungen** **NO<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub>**  
 s. 1, 28

**Zink** **Zn**

**Amine aus Nitrosoverbindungen** **NO → NH<sub>2</sub>**  
 s. 2, 39

**Hydroxylamine aus Nitroverbindungen** **NO<sub>2</sub> → NHOH**  
 s. 2, 265; 3, 761

**Amine aus Nitroverbindungen**  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$   
 s. 3, 537

**Alkylaminoverbindungen aus Nitroverbindungen**  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NHR}$   
 s. 1, 21

**Asym. Hydrazine aus Nitrosaminen**  $\text{N} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{N} \cdot \text{NH}_2$   
 s. 1, 255; 2, 40

**Aluminium**  $\text{Al}$

**Amine aus Nitroverbindungen**  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$   
 s. 1, 22

**Aluminiumamalgam**  $\text{Al}, \text{Hg}$

**Aminoacridine aus Nitroacridonen**  $\leftarrow$   
 s. 1, 23

**Zinn(II)-chlorid**  $\text{SnCl}_2$

**Amine aus Nitroverbindungen**  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$



p-Nitro-p'-acetamidodiphenylsulfon (Darst. s. 524) zu einer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in konz: HCl gegeben u. nach anfängl. Kühlen 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  4,4'-Diaminodiphenylsulfon. A: 74—77%. (C. W. Ferry, J. S. Buck u. R. Baltzly, Org. Synth. 22, 31 (1942).) s. a. 2, 41/2

**Partielle Reduktion von Dinitroverbindungen**  
 s. 1, 24/5

**Hydrazinhydrat**  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$

**Aminodisulfide aus Nitrodisulfiden**

14. Bis-(2-chlor-4-nitrophenyl)-disulfid mit einem großen Ueberschuß Hydrazin innerhalb 20 Stdn. umgesetzt  $\rightarrow$  Bis-(4-amino-2-chlorphenyl)-disulfid. A: 95%. (B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946). S. a. R. Möhlau, H. Beyschlag u. H. Kohres, B. 45, 133 (1912).)

**Semicarbazide aus Nitroharnstoffen**  $\text{NHCONHNO}_2 \rightarrow \text{NHCONHNH}_2$   
 s. 2, 43

**Hydroxylamin**

**Amine aus Hydroxylaminen**  $\text{NH}_2\text{OH}$   
 s. 3, 285  $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2$

**Schwefel**

**Aminoaldehyde aus Nitrokohlenwasserstoffen**  $\text{S}$   
 s. 1, 162  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$

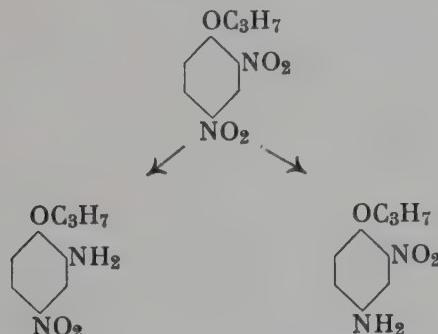
*Natriumsulfid**Na<sub>2</sub>S***Partielle Reduktion von Di- und Polynitroverbindungen**

15.



2,4-Dinitrophenol in W. mit NH<sub>4</sub>-Chlorid u. ca. 28%ig. NH<sub>3</sub> versetzt, auf 85° erhitzt, nach Abkühlen auf 70° portionsweise geschmolzenes 60%ig. Na<sub>2</sub>S zugegeben, wobei man die Temp. schließlich bei 80–85° hält u. dann noch 15 Min. dabei beläßt → 2-Amino-4-nitrophenol. A: 64–67%. (W. W. Hartman u. H. L. Sillaway, Org. Synth. 25, 5 (1945).)

16.



Zu einer Mischung von 1-n-Propoxy-2,4-dinitrobenzol u. W. unter kräftigem Rühren u. Kochen unter Rückfluß tropfenweise innerhalb 2 Stdn. eine Lsg. von Na<sub>2</sub>S u. S. in W. gegeben u. noch 1 Stde. unter Rühren gekocht → 1-n-Propoxy-2-amino-4-nitrobenzol (A: 56%) u. 1-n-Propoxy-2-nitro-4-aminobenzol (A: 33%). (P. E. Verkade u. W. Meerburg, R. 65, 768 (1946).)

s. a. 1, 25; 2, 38

*Natriumhydrogensulfid**NaHS*

s. 2, 38

*Natriumhyposulfit**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***Amine aus Nitrosoverbindungen***NO → NH<sub>2</sub>*

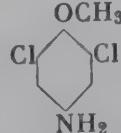
s. 1, 360

**Amine aus Nitroverbindungen***NO<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub>*

s. 1, 26; s. a. A. T. Peters, Soc. 1947, 742.

*Fe**Eisen*

17.



Eisenpulver in Alk.-W.-HCl 15 Min. zum Sieden erhitzt, hierauf unter Rühren innerhalb 45 Min. bei 60–70° allmählich 2,6-Dichlor-4-nitroanisol (Darst. s. 230) eingetragen u. noch 1 Stde. gekocht  $\rightarrow$  4-Methoxy-3,5-dichloranilin. A: 96%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).) s.a. 1, 27, 30; 2, 44

### **o-Aminoketone**

s. 2, 45

*Eisen/Ferroion*

s. 2, 46

*Fe/Fe<sup>++</sup>*

*Nickel*

*Ni*

### **Amine aus Oximen**

#### **cis- u. trans-Isomere. Skitasche Regel**

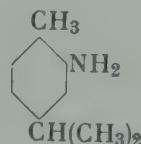
s. 2, 47



### **Amine aus Nitroverbindungen**

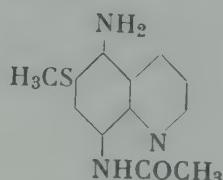


18.



2-Nitro-p-cymol mit Raney-Ni in abs. Alk. bei 100–120° u. 700–1500 lb. Druck ca.  $\frac{3}{4}$  Stdn. hydriert  $\rightarrow$  2-Amino-p-cymol. A: 87–90%. (C. F. H. Allen u. J. van Allan, Org. Synth. 22, 9 (1942).)

19.



5-Nitro-8-acetamino-6-chinolyl-methylsulfid in abs. Alk. mit Raney-Ni bei ca. 40 lb. Druck hydriert  $\rightarrow$  5-Amino-8-acetamino-6-chinolyl-methylsulfid. A: 91%. (H. Gilman u. a., Am. Soc. 68, 1577 (1946); s. a. 69, 2053 (1947).)

s. a. 1, 28/9; 2, 48, 77

*Nickel, platiniert*

*Ni/Pt*

### **Amine aus Oximen**

s. 3, 38



*Palladium*

*Pd*

20. Es wurde gefunden, daß bei der katalytischen Hydrierung von  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -oximinopropionsäure mit Pd-Kohle die Anwesenheit des Reaktionsprodukts, Phenylalanin, den Ablauf der Reaktion hemmt. (K. L. Waters u. W. H. Hartung, J. org. Chem. 10, 524 (1945).)

**Amine aus Nitroverbindungen**  
s. 1, 30



**Pd-Tierkohle-Katalysator**  
s. 2, 49

## Stickstoff $\downarrow$



*Silbernitrat*



**Carbonsäureamide aus Diazoketonen**  
s. 2, 216



*Natriumhyposulfit*



**Reduktive Spaltung von Azoverbindungen**  
s. 1, 173



*Nickel*

s. 1, 398



**gleichzeitig Benzoylierung**

s. 2, 411

## Schwefel $\downarrow$



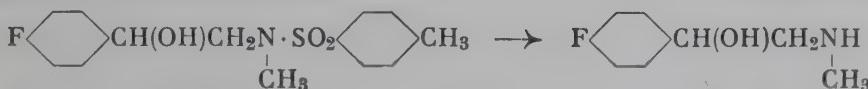
*Natrium*



**Spaltung von Sulfonsäureamiden**



21.



1-(p-Fluorophenyl)-1-oxy-2-(N-methyl-p-toluolsulfonamido)-äthan in kochendem Amylalkohol mit Na versetzt  $\rightarrow$  1-(p-Fluorophenyl)-2-(methylamino)-äthanol. A: 77,5 %. (L. S. Fosdick, O. Fancher u. K. F. Urbach, Am. Soc. 68, 840 (1946).)

*Schwefelsäure*

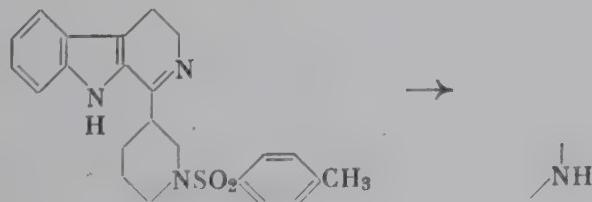


s. 2, 428

*Salzsäure*



22.



3-(N-p-Toluolsulfonyl-3-piperidyl-5,6-dihydro-4-carbolin mit 20%igem HCl ca. 45 Stdn. bis zur vollständigen Lsg. unter Rückfluß gekocht → 3-(3-Piperidyl)-5,6-dihydro-4-carbolin. A: 80%. L. Marion, R. H. F. Manske u. M. Kulka, Can. J. Research 24B, 224 (1946).)

**Kohlenstoff  $\downarrow$** **HN  $\leftrightarrow$  C***Natronlauge**NaOH***Verseifung von acylierten Aminen** $\text{NHAc} \rightarrow \text{NH}_2$ 

s. 1, 31, 35; 2, 312

$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Acylamino-  
 $\alpha$ -cyanocarbonsäureestern  
s. 3, 665

*Kalilauge**KOH* **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Hydantoinen***C*

s. 1, 568

*Natriumalkoholat**NaOR***Verseifung von acylierten Aminen** $\text{NHAc} \rightarrow \text{NH}_2$ 

s. 1, 32

*Calciumhydroxyd**Ca(OH)<sub>2</sub>***Verseifung von Harnstoffen zu Aminen** $\text{OC}\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}\text{NHR} \rightarrow 2\text{RNH}_2$ 

s. 1, 33

*Bariumhydroxyd**Ba(OH)<sub>2</sub>***Verseifung von acylierten Aminen** $\text{NHAc} \rightarrow \text{NH}_2$ 

s. 2, 50; 3, 365

 **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Hydantoinen***C*

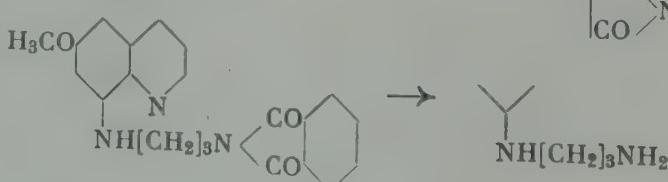
s. 2, 223

*Ameisensäure/Salzsäure**HCOOH/HCl* **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen** $\leftarrow$ 

s. 3, 189

*Hydrazinhydrat* $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ **Verseifung von Phtalimiden** $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} > \text{NR} \rightarrow \text{H}_2\text{NR}$ 

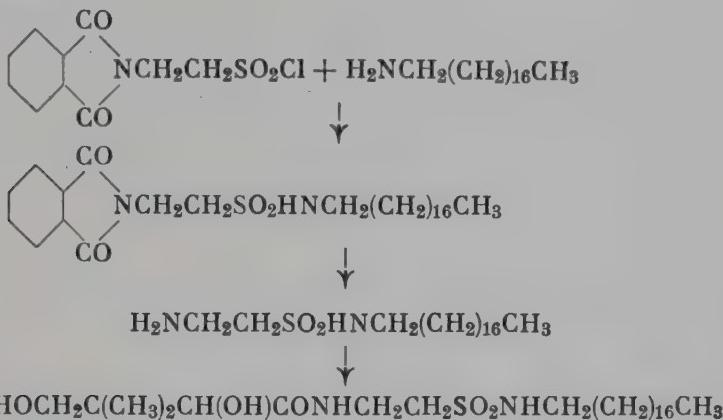
23.



8-(3-Phtalimido-propylamino)-6-methoxychinolin u. 85 %oig. Hydrazinhydrat in 95 %oig. Alk. 2  $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht → 8-(3-Aminopropylamino)-6-methoxychinolin. A: 91,4 %. (H. S. Mosher, Am. Soc. 68, 1565 (1946). Methode s. H. R. Ing u. R. H. F. Manske, Soc. 1926, 2348).

### Taurinamide

24.



20 g 2-Phtalimidoäthansulfonylchlorid u. 41 g Octadecylamin in Bzl. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → 33 g 1-(2-Phtalimido-äthylsulfonyl-amino)-octadecan mit 42 %oig. Hydrazinhydrat in Alk. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → 16 g 1-(Taurylamino)-octadecan, davon 19,8 g u. 1-Pantolacton 2 Stdn. auf 100° erhitzt → 23 g d-1-[(N-Pantoyltauryl)amino]-octadecan. (W. B. s. J. F. Mead u. a., J. biol. Chem., 163, 465 (1946). S. a. R. Winterbottom u. a., Am. Soc. 69, 1393 (1947).)

### Phosphoniumjodid

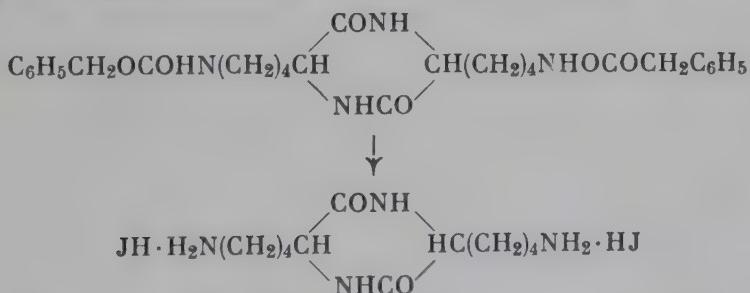
 $\text{PH}_4\text{J}$ 

### Amine aus Urethanen

 $\text{NHCOOR} \rightarrow \text{NH}_2$ 

### Spaltung von Carbobenzoxoxyderivaten von Aminen

25.

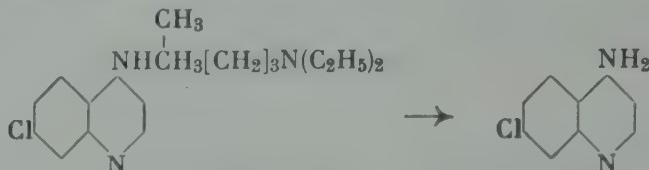


$\epsilon, \epsilon'$ -Dicarbobenzoxo-lysine-anhydrid unter Durchleiten von  $\text{H}_2$  in Eisessig bei 50° innerhalb 1  $\frac{1}{2}$ –2 Stdn. mit  $\text{PH}_4\text{J}$  versetzt u. nach Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung aufgearbeitet → Lysine-anhydrid-dijodhydrat. A: fast quantitativ. (E. Katchalski, J. Großfeld u. M. Frankel, Am. Soc. 68, 879 (1946). Methode s. Harington u. Mead, Biochem. J., 29, 1603 (1935).)

s. a. 2, 138

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Prim. aus sek. Aminen** $NHR \rightarrow NH_2$ 

26.



Eine Lsg. von 5 g 4-(4-Diäthylamino-1-methylbutylamino)-7-chlorchinolin in konz.  $H_2SO_4$  im Oelbad schnell auf  $180^\circ$  u. innerhalb 15–20 Min. weiter auf  $200\text{--}210^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1,14 g 4-Amino-7-chlorchinolin. (R. H. Baker, R. M. Dodson u. B. Riegel, Am. Soc. 69, 704 (1947).)

**Verseifung von acylierten Aminen** $NHAc \rightarrow NH_2$ 

s. 1, 34

**Partielle Verseifung**

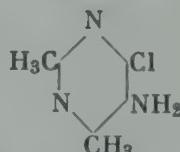
s. 2, 52

*Brom* $Br_2$ **Austausch von lockergebundenen Methylgruppen**  $N(CH_3)_2 \rightarrow NH(CH_3)$   
gegen Wasserstoff bei acylierten Anilinen

s. 1, 35

*Halogenwasserstoffsäuren* $HHal$ **Amine aus Formamidoverbindungen** $NHCHO \rightarrow NH_2$ 

27.



Eine Lsg. von 4-Chlor-5-formamido-2,6-dimethylpyrimidin in eiskalter konz.  $HCl$  bei Zimmertemp. 30 Min. stehengelassen  $\rightarrow$  4-Chlor-5-amino-2,6-dimethylpyrimidin. A : 85 %. (R. Hull, B. J. Lovell, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, Soc. 1947, 41.)

**Verseifung von acylierten Aminen** $NHAc \rightarrow NH_2$ 

s. 1, 36, 276, 292; 2, 311, 436; 3, 408

**gleichzeitig Veresterung**

s. 3, 175

 **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Acylamino-malonsäureestern**

s. 3, 674

 **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Acylamino- $\alpha$ -cyancarbonsäureestern**

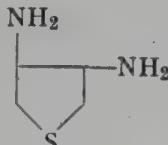
s. 3, 80

**Verseifung von Phtalimiden**

s. 2, 454, 565, 651; 3, 334, 363

**Amine aus Urethanen**

28.



Eine Mischung von 3,4-trans-Dicarbäthoxyaminothiophan u. 48%ig. HBr 40 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3,4-trans-Diaminothiophandihydrobromid. A: 95 %. (G. B. Brown, B. R. Baker, S. Bernstein u. S. R. Safir, J. org. Chem. 12, 155 (1947).)

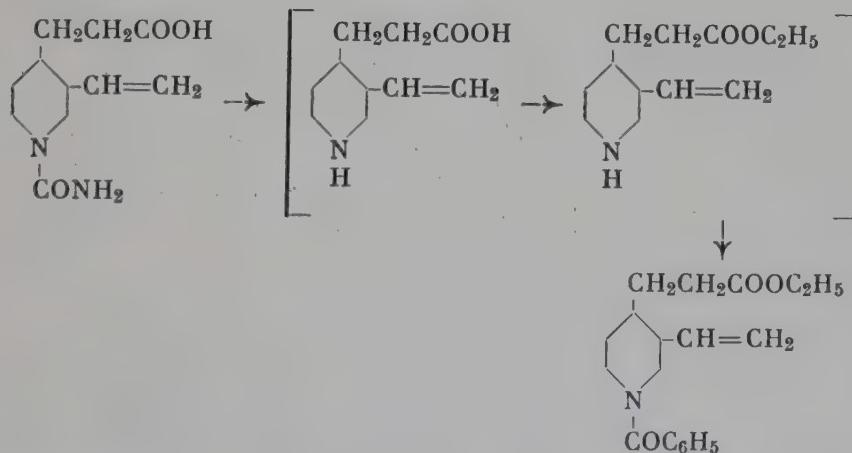
s. a. 2, 53

 **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen**

s. 3, 189

**Spaltung von Uramidoaminen****Veresterung****Benzoylierung**

29.



N-Uramido-homomerochinen (Darst. s. 746) mit 0,1-n. HCl 27 Stdn. unter Rückfluß gekocht, im Vakuum eingedampft, den Rückstand nochmals dreimal in ca. 4%ig. abs. alkoh. HCl eingedampft, das entstandene Homomerochinen-ester-hydrochlorid in Chlf. aufgenommen, mit K-Carbonat-Brei unter kräftigem Rühren u. Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, nach dem Abkühlen innerhalb 10 Min. tropfenweise mit Benzoylchlorid in Chlf. versetzt u. unter kräftigem Rühren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  N-Benzoyl homomerochinen-äthylester. A: 96,3 %. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945).)

**Nickel****Ni****Spaltung von Carbobenzoxyderivaten von Aminen  $\text{NHCOOR} \rightarrow \text{NH}_2$** 

s. 2, 443

*Palladium**Pd***Prim. aus sek. Aminen**  
s. 1, 75NHR  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>**Spaltung von Carbobenzoxyderivaten von Aminen** NHCOOR  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>  
s. 1, 353; 2, 426*Palladiumoxyd**PdO***Hydrierende Spaltung von tert.  
zu prim. u. sek. Aminen**  
s. 1, 37*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Sek. aus tert. Aminen**  
s. 3, 353NRR'  $\rightarrow$  NHR

## Herstellung der H—S-Bindung

### Austausch

**Halogen  $\downarrow$** **HS  $\rightleftharpoons$  Hal***Zink**Zn***Mercaptane aus Sulfonsäurechloriden**SO<sub>2</sub>Cl  $\rightarrow$  SH

30. p-Chlorbenzolsulfonylchlorid in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Eiswasser innerhalb 1/2 Stde. mit Zn-Staub versetzt, 2 Stdn. bei 0° gerührt, unter Rückfluß gekocht, den kristallinen Zn-p-Chlorbenzolsulfinat-Niederschlag abfiltriert, in der Siedehitze in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendiert u. wiederum mit Zn-Staub in kleinen Portionen versetzt  $\rightarrow$  p-Chlorthiophenol. A : 70%. (A. E. Senear, M. M. Rapport u. J. B. Koepfli, J. biol. Chem. 167, 229 (1947). S. a. R. Adams u. C. S. Marvel, Org. Synth., Coll. Vol. I., 2. Auflage, Seite 504 (1941).)

**Kohlenstoff  $\downarrow$** **HS  $\rightleftharpoons$  C***Natrium/fl. Ammoniak**Na/NH<sub>3</sub>***Spaltung von Benzylthioäthern**  
s. 1, 38RSR  $\rightarrow$  RSH

<i>Natriumsulfid</i>	$Na_2S$
<b>Mercaptane aus Rhodaniden</b>	$SCN \rightarrow SH$
s. 2, 54	
<i>Natronlauge</i>	$NaOH$
<b>Mercaptane aus Thiolsäureestern</b>	$SCOR \rightarrow SH$
s. 1, 457	
<i>Natriumsulfit</i>	$Na_2SO_3$
<b>Mercaptane aus Isothioharnstoffen</b>	$SC \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} NH \\ NH_2 \end{array} \rightarrow SH$
s. 1, 494	

## Herstellung der H—C-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff**  $HC \downarrow OC$

*Natriumhydrid*  $NaH$   
**Sek. Alkohole aus Ketonen**  $CO \rightarrow CHOH$

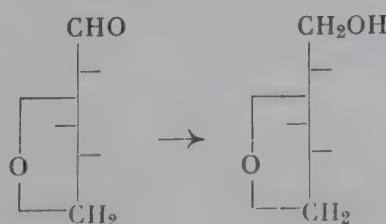
31.



$NaH$  verwandelt gewisse Oxoverbindungen mit  $\alpha$ -H-Atom in die entsprechenden Anionen, die Claisen-Kondensationen geben können. Oxoverbindungen ohne  $\alpha$ -H-Atom werden reduziert. — B: Benzophenon unter Röhren zu einer Suspension von  $NaH$  in Xylol gegeben, langsam auf  $145^\circ$  erhitzt u. 6 Stdn. dabei belassen, wobei nach 3 Stdn. weiteres Xylol zugegeben wurde, damit die Reaktionsmischung flüssig bleibt  $\rightarrow$  Benzhydrol. A: 83 %. (W. B. s. F. W. Swamer u. C. R. Hauser, Am. Soc. 68, 2647 (1946).)

*Natriumamalgam*  $Na, Hg$   
**Prim. Alkohole aus Aldehyden**  $CHO \rightarrow CH_2OH$

32.



Eine wss. Lsg. von 3,6-Anhydro-d-galactose unter Röhren u. Durchleiten von CO<sub>2</sub> mit Na,Hg reduziert → α-3,6-Anhydromelicit. A: 93%. (R. C. Hockett u. a. Am. Soc. 68, 922 (1946).)

s. a. 2, 55

**Sek. Alkohole aus Ketonen**

CO → CHOH

s. 1, 39

**Stereoisomere Alkohole**

s. 2, 62

*Natronlauge/Silber*

NaOH/Ag

**Cannizzaro-Reaktion**

2CHO → CH<sub>2</sub>OH + COOH

33.



Aktives Ag scheint ein allgemein wirksamer Katalysator bei der Cannizzaro-Reaktion zu sein, in Fällen, in denen Alkali allein versagt. — B: Zu einer gut geschüttelten Suspension von aktivem Ag in W. festes NaOH gegeben, wobei die Temp. auf 53° steigt, unter weiterem Schütteln u. Ansteigen der Temp. auf 90° eine Mischung von Salicylaldehyd u. 37%ig. Formalin zugegeben u. nach 30 Min. aufgekocht → Salicylalkohol. A: 98,4%. (W. B. s. I. A. Pearl, J. org. Chem. 12, 85, 79 (1947).)

*Magnesium/Magnesiumjodid*

Mg/MgJ<sub>2</sub>

**Bimolekulare Reduktion  
von Aldehyden zu Glykolen**

←

s. 1, 689

**Zink**

Zn

**Sek. Alkohole aus Ketonen**

CO → CHOH

s. 1, 40

*Lithium-Aluminium-Hydrid*

LiAlH<sub>4</sub>

**Alkohole aus Oxoverbindungen**

s. 3, 52

*Kupfer-Aluminium*

Cu-Al

**Sek. Alkohole aus Ketonen**

s. 1, 41

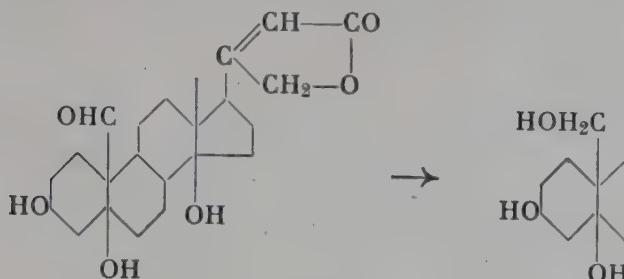
*Aluminiumamalgam*

Al,Hg

**Prim. Alkohole aus Aldehyden**

CHO → CH<sub>2</sub>OH

34.



250 g Strophanthidin in 10 g Portionen mit Al-Amalgam (Darst. s. Original) in 95%ig. Alk. ca. 4 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen, wobei mehrmals W. zugegeben wurde  $\rightarrow$  212 g Strophanthidol. (M. Ehrenstein u. A. R. Johnson, J. org. Chem. 11, 823 (1946).)

**Sek. Alkohole aus Ketonen**  
s. 1, 42

$\text{CO} \rightarrow \text{CHOH}$

*Aluminiumalkoholat*

$\text{Al(OR)}_3$

**Al-tert.-Butylat für die Meerwein-Ponndorf-Reduktion**  
s. 1, 43

$\leftarrow$

**Sek. Alkohole aus Ketonen**  
s. 1, 45, 74, 157; 2, 56–8

$\text{CO} \rightarrow \text{CHOH}$

**Sulfidalkohole aus Alkylphenacylsulfiden**  
s. 1, 44

*Kupferchromit*

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$

**Prim. Alkohole aus Aldehyden**

$\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$

35.  $\delta$ -Oxyvaleraldehyd mit Cu-Chromit in Alk. bei  $150^\circ$  u. 2000 lb./sq. in. 10–15 Min. hydriert  $\rightarrow$  1,5-Pentandiol. A: 96,2%. (L. E. Schniepp u. H. H. Geller, Am. Soc. 68, 1646 (1946).)

**Sek. Alkohole aus Ketonen**

$\text{CO} \rightarrow \text{CHOH}$

36. Wegen der hohen Ausbeuten u. der Einfachheit der Ausführung wurde die katalytische Reduktion mit Cu-Chromit der chemischen mit Al-Iso-propylat, wenn möglich, vorgezogen. — B: p-Acetyl biphenyl mit 4% Cu-Chromit nach Adkins (Lazier u. Arnold, Org. Synth., Coll. Vol. II., 144) in abs. Alk. bei 1200 lb. Druck u.  $125$ – $135^\circ$   $\rightarrow$  p-Biphenyl-methylcarbinol (Ausg. f. 85). A: 80–90%. (W. B. s. D. T. Mowry, W. F. Huber u. a., Am. Soc. 68, 1105, 1109 (1946).)

*Kobalt*

$\text{Co}$

s. 1, 46/7

*Nickel*

$\text{Ni}$

**Alkohole aus Oxidoverbindungen**  
s. 2, 59

$\leftarrow$

<b>Prim. Alkohole aus Aldehyden</b>	$\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$
s. 2, 75	
<b>Sek. Alkohole aus Ketonen</b>	$\text{CO} \rightarrow \text{CHOH}$
s. 2, 60/1	
<b>Stereoisomere Ringalkohole aus Ringketonen</b>	
s. 2, 62	
<b>Verbesserte Darst. des Ni-Katalysators</b>	
s. 1, 48	
<b>Glykole aus <math>\alpha</math>-Oxyketonen</b>	←
s. 2, 63	
<b>Hydrierung von Kohlehydraten</b>	←
<b>Polyalkohole</b>	
s. 2, 64	
<b>Aktivierter Ni-Katalysator</b>	
s. 1, 49	
<i>Palladium</i>	<i>Pd</i>
<b>Lenkung der Hydrierung</b>	←
s. 2, 94	
<b>Hydrierung von Pyronen</b>	←
s. 2, 83	
<i>Palladium-Mohr</i>	
<b>Hydrierung von Arylglyoxylsäureestern</b>	←
s. 1, 712	
<i>Palladiumoxyd</i>	<i>PdO</i>
<b>Sek. Alkohole aus Ketonen</b>	$\text{CO} \rightarrow \text{CHOH}$
s. 1, 50	
<i>Palladium-Bariumsulfat</i>	<i>Pd . BaSO<sub>4</sub></i>
<b>Alkohole aus Oxidoverbindungen</b>	
s. 3, 132	$\begin{array}{c} \text{C}—\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \text{CHC(OH)}$
<i>Platinschwarz</i>	<i>Pt</i>
<b>Stereoisomere Ringalkohole aus Ringketonen</b>	
s. 2, 65	
<i>Platinoxyd</i>	<i>PtO<sub>2</sub></i>
<b>Alkohole aus Oxidoverbindungen</b>	
s. 2, 66	

**Sek. Alkohole aus Ketonen**  
s. 3, 373; s. a. 2, 67



## Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff      HC $\downarrow$ NC

*Natrium*

Na

**Amine aus Azomethinen**  
s. 1, 355



**Amine aus Nitrilen**  
s. 1, 51

*Nickel*

Ni

**Amine aus Azomethinen**  
s. 1, 354

**Amine aus Nitrilen**

37. Benzylcyanid mit Raney-Ni in fl. NH<sub>3</sub> oder bei 0° mit NH<sub>3</sub> gesätt. Methanol bei 500–2000 lb. Anfangsdruck u. 100–130° hydriert → β-Phenyläthylamin. A: 83–90%. (W. B. s. J. C. Robinson jr. u. H. R. Snyder, Org. Synth. 23, 71 (1943). S. a. G. Reutenuer u. C. Paquot, C. r. 223, 578 (1946).)  
s. a. 1, 52; 2, 68–70

*Nickel, platiniert*

Ni/Pt

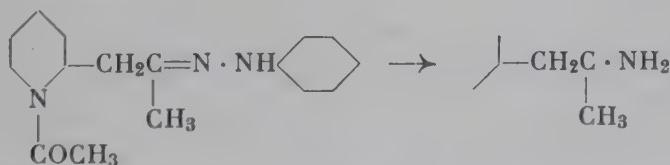
**Amine aus Nitrilen und Oximen**

←

38. Schwierige Reduktionen können mit platinierterem Raney-Ni in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Medium nach Delépine u. Horeau, Bl. 4, 3 (1937), quantitativ verlaufen.  
— B: Triphenyl-acetonitril → β,β,β-Triphenyläthylamin. α-Phenyl-β,β-dimethyl-β-butyläthylamin aus dem entsprechenden Oxim. (W. B. s. J. Décombe, C. r. 222, 90 (1946).)

*Platinoxyd*PtO<sub>2</sub>**Amine aus Hydrazonen**

39.



N-Acetyl-isopelletierin-phenylhydrazone mit Adams-Katalysator (PtO<sub>2</sub>) in Essigsäure bei 25° u. 3 at hydriert → 1-(N-Acetyl-2-piperidyl)-2-aminopropan. A: 92%. (T. R. Norton u. a., Am. Soc. 68, 1330 (1946).)

**Amine aus Nitrilen**

s. 1, 53

**$\alpha$ -Aminoalkohole aus Cyanhydrinen**

s. 1, 54

**Hydrierung des Isochinolinrings**

s. 2, 839

**Anlagerung an Kohlenstoff**s. a.  $\text{OC} \downarrow \text{CC}$ ,  $\text{SC} \downarrow \text{CC}$  $\text{HC} \downarrow \text{CC}$ **Elektrolyse****Aethylen- aus Acetylen-derivaten** $\text{C} : \text{C} \rightarrow \text{C} : \text{C}$ 

40.



Methylpropyläthinylcarbinol elektrolytisch mit einer Cu-Platte als Kathode, einem Ni-Draht als Anode u. 1%ig. Na-Carbonat-Lsg. als Katholyt reduziert → Methylpropylvinylcarbinol. A: 75–80%. (I. A. Shikheev, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 657 (1946).) S. a. J. N. Azerbaev, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 15, 412 (1945).)

**Dihydroacridine aus Acridinen**

s. 1, 55

**Natrium**

Na

**Aethylen- aus Acetylen-derivaten**

s. 1, 59

 $\text{C} : \text{C} \rightarrow \text{C} : \text{C}$ **Kernhydrierung**

s. 2, 71

**Selektive Kernhydrierung**

41.



4-(p-Methoxyphenyl)-benzoësäure (Darst. s. 237) mit Na in Isoamylalkohol bei ca.  $130^\circ$  innerhalb ca.  $1\frac{1}{4}$  Stdn. reduziert → 4-(p-Methoxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure. — Wenn die Reduktion beim ersten Ansatz nicht vollständig ist, wird sie wiederholt. A: 87–91%. (W. S. Johnson, C. D. Gutsche u. R. D. Offenhauer, Am. Soc. 68, 1648 (1946).)

**Tert. Amine aus Aethylenderivaten**

s. 1, 291

 $\text{C} : \text{C} \rightarrow \text{CHCNRR}'$ **Natriumamalgam**

Na,Hg

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

s. 3, 610

 $\text{C} : \text{C} \rightarrow \text{CHCH}$

<i>Kalilauge</i>	<i>KOH</i>
<b>Dicarbonsäuren aus <math>\beta</math>-Ketocarbonsäureestern</b>	←
s. 2, 160	
<i>Quecksilber</i>	<i>Hg</i>
<b>Anlagerung von Wasser und Alkoholen an die Kohlenstoff-Dreifachbindung</b>	←
s. OC $\downarrow$ CC·Hg	
<i>Zinkchlorid</i>	<i>ZnCl<sub>2</sub></i>
<b>Tokopherol-Synthese</b>	←
s. 2, 739	
<i>Kupferchromit</i>	<i>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>
<b>Kernhydrierung</b>	←
s. 2, 72/3	
<i>Kobalt/Aluminiumoxyd</i>	<i>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
<b>Kernhydrierung</b>	
s. 3, 45	
<i>Nickel</i>	<i>Ni</i>
<b>Herstellung eines Raney-Ni-Katalysators</b>	←
s. 1, 56	
<b>Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung</b>	$C : C \rightarrow CHCH$
s. 1, 669; 2, 74	
<b>Hydrierung der Kohlenstoff-Dreifachbindung</b>	$C : C \rightarrow CH_2CH_2$
42. 2-Butin-1,4-diol mit Raney-Ni in Methanol unter Kühlung bei 150 at im rotierenden Autoklaven 30 Min. hydriert → Butan-1,4-diol. A: 92 %. (A. W. Johnson, Soc. 1946, 1014.)	
<b>cis-trans-Isomere Aethylenderivate aus Acetylenderivaten</b>	$C : C \rightarrow C : C$
s. 1, 59/60	
<b>Kernhydrierung bei O-Heterocyclen</b>	

43.



Dihydropyran mit Raney-Ni bei 40 lb. Anfangsdruck u. Zimmertemp. innerhalb 15–20 Min. hydriert → Tetrahydropyran. A: fast 100 %. (D. W. Andrus u. J. R. Johnson, Org. Synth. 23, 90 (1943).)

s. a. 1, 57/8

**gleichzeitig Alkohole aus Aldehyden**  
s. 2, 75

**Kernhydrierung bei N-Heterocyclen**

44.



N-Acetyl-7-oxy-8-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin mit Raney-Ni in abs. Alk. bei 3000 lb. Druck u.  $150^\circ$  16 Stdn. hydriert  $\rightarrow$  stereoisomeres Gemisch von N-Acetyl-7-oxy-8-methyldecahydroisoquinolinen. A: ca. 100 %. — Pt-Katalysator entfernt auch die Hydroxylgruppe. (W. B. s. R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945).) s. a. 3, 54

**auch gleichzeitig Alkylierung**

s. 2, 76

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung,**  
**gleichzeitig Amine aus Nitroverbindungen**

s. 2, 77

**Nickel/Alkalien****Carbonsäuren, gesätt. aus Aethylencarbonsäuren** $\text{C : C} \rightarrow \text{CHCH}$ 

s. 2, 74

s. a. W. D. McPhee u. E. S. Erickson jr., Am. Soc. 68, 624 (1946)

**Nickel/Ameisensäure** $\text{Ni/HCOOH}$ **Kernhydrierung**

s. 1, 28

**Rutheniumdioxyd** $\text{RuO}_2$ **Kernhydrierung**

45. p-Diäthylaminoanilin mit  $\text{RuO}_2$  hydriert  $\rightarrow$  N,N-Diäthyl-1,4-cyclohexandiamin A: 74 %. — Die Hydrierung mit  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  bei  $200-210^\circ$  begünstigt die Bildung von trans-Isomerem, während  $\text{RuO}_2$  bei  $100-110^\circ$  mehr cis-Isomeres gibt. (W. B. s. L. C. Behr u. a., Am. Soc. 68, 1296 (1946).)

**Palladium-Mohr** $\text{Pd}$ **Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung** $\text{C : C} \rightarrow \text{CHCH}$ 

s. 2, 78

**Lenkung der Hydrierung**

s. 2, 94

**Palladium-Calciumcarbonat** $\text{Pd-CaCO}_3$ **Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung** $\text{C : C} \rightarrow \text{CHCH}$ 

s. 2, 80

**Aethylen- aus Acetylen-derivaten** $\text{C : C} \rightarrow \text{C : C}$ 

s. 2, 79

*Palladium-Strontiumcarbonat**Pd-SrCO<sub>3</sub>***Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

s. 1, 606

C : C → CHCH

**Kernhydrierung**

s. 2, 81

*Palladium-Bariumcarbonat**Pd-BaCO<sub>3</sub>***Selektive Hydrierung  
der Kohlenstoff-Doppelbindung**

s. 2, 82

C : C → CHCH

**Hydrierung von Pyronen**

s. 2, 83

←

*Palladium-Bariumsulfat**Pd-BaSO<sub>4</sub>***Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

s. 3, 46, 140

C : C → CHCH

*Palladium-Kohle**Pd-C*

46. Mit einem Pd-Katalysator auf Kohle oder BaSO<sub>4</sub> (Darst. s. Original) mit oder ohne Mineralsäure kann die C-C-Doppelbindung von Thiophenen, Biotin-Zwischenprodukten u. anderen Sulfiden hydriert u. ferner bei α-Bromthiophen das Brom durch Wasserstoff ersetzt werden. Nach diesem Verfahren können auch Nitro- und Carbonyl-Gruppen reduziert werden. Bei α,β-ungesättigten Ketonen kann die C-C-Doppelbindung bevorzugt hydriert werden. — B: Thiophen mit Pd-Kohle in Methanol mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20–30 Min. bei 2–4 at hydriert → Tetrahydrothiophen. A: 71%. (W. B. s. R. Mozingo u. a., Am. Soc. 67, 2092 (1945).)

**Kernhydrierung**

←

47. β-Naphtol mit 5%ig. Pd-Kohle in Ggw. von N-Aethylmorpholin in Alk. bei 2500 lb. Anfangsdruck u. 175° 10–15 Stdn. hydriert → β-Tetralon, isoliert als Bisulfitverbindung. A: 40%, 65% bezogen auf verbrauchtes β-Naphtol. — Ohne Basenzusatz ist die Ausbeute nur gering. (G. Stork u. E L. Foreman, Am. Soc. 68, 2172 (1946).)

*Platin**Pt***Entfernung von Katalysatorgiften**

s. 2, 84

C : C → CHCH

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

48.



1-(m-Bromphenyl)-1,2-dimethyläthylen mit PtO (nach Adams, Voorhees u. Shriner, Org. Synth., Coll. Vol. I, 463 (1941)) in abs. Alk. bei 25–30° 1 Stde. hydriert → m-sek.-Butylbrombenzol. A: 92,3 %. — Die Hydrierung mit Ni gelang nicht. (C. S. Marvel, R. E. Allen u. C. G. Overberger, Am. Soc. 68, 1088 (1946).)

### Cyclohexan- aus Cyclohexenderivaten

s. 1, 61

### Selektive Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung

s. 1, 62

### Partielle Hydrierung von Dienen

s. 2, 86/7

### Aethylen- aus Acetylen-derivaten

s. 2, 85



### Reduktion von Lactamen

s. 1, 79



## Umlagerung

### Typus Sauerstoff/Kohlenstoff

HC  $\cap$  OC

#### Kalilauge

KOH

#### $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren aus $\alpha$ -Brom-methylketonen



s. 2, 494

#### Silberoxyd

$\text{Ag}_2\text{O}$

#### Synthesen mit Diazomethan



s. 1, 190, 623–31; 2, 216, 708, 771

#### Bleitetraacetat

$\text{Pb} (\text{CH}_3\text{COO})_4$

#### Ketone aus Aethylenderivaten

$\text{CH} : \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}$

s. 1, 139

#### Wasserstoffperoxyd

$\text{H}_2\text{O}_2$

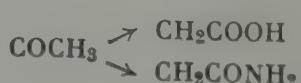
s. 2, 170

#### Ammoniumpolysulfid

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$

#### Willgerodt-Umlagerung

s. 1, 151/2; 2, 180/1



<i>Ueber Zwischenverbindungen</i>	$\ddot{\cup}$ . Z.
<b>Ketone aus Aethylenderivaten</b> s. 2, 179	$\text{CH}:\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}$
<b>Ketone aus 1,2-Dihalogenverbindungen</b> s. 2, 818	$\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}$

## Austausch

<b>Sauerstoff <math>\downarrow</math></b>	<b>HC <math>\uparrow</math> O</b>
<i>Elektrolyse</i>	$\swarrow$
<b>Alkohole aus Carbonsäuren</b> s. 1, 63	$\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$
<b>Kohlenwasserstoffe aus Ketonen</b> s. 1, 77	$\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$
<b>Amine aus Carbonsäureamiden</b> s. 2, 88	$\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2$
<i>Natrium</i>	<i>Na</i>
<b>Alkohole aus Carbonsäureestern</b> <b>Bouveault-Blanc-Reduktion</b> s. 1, 64, 75; 2, 89/90	$\text{COOR} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$

### Neue Verfahren

49. Eine verbesserte allgemeine Methode zur Reduktion von Fettsäureestern mit Na wurde ausgearbeitet. Als reduzierende Alkohole eignen sich sek. Alkohole am besten. Es wurde nur ein kleiner, ca. 5 %/ig. Ueberschuß an Na u. reduzierendem Alkohol verwendet, dazu noch ein inertes Lösungsmittel, ein Aether oder Kohlenwasserstoff, wie z.B. Xylol. Ester u. reduzierender Alkohol werden mit genügend Lösungsmittel versetzt, um die Reaktionsmischung flüssig zu erhalten, u. unter Röhren u. Siedetemp. zu fein verteilt Na im Lösungsmittel gegeben. Die Ausbeuten betragen 80–95 %. Die Methode ist besonders nützlich zur Darst. von ungesättigten Alkoholen aus ungesättigten Estern. — Auch Nitrile können nach diesem Verfahren zu Aminen reduziert werden. (V. L. Hansley, Ind. Eng. Chem. 39, 55 (1947).)
50. Durch Zusätze, die das entstehende Alkoholat zerstören, wie z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , u. durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen (s. Original) kann die Ausbeute erhöht werden. — B: Oelsäurebutylester mit einem 25 %/ig. Natriumüberschuß in Butanol u.  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei 80–110°  $\rightarrow$  Oleylalkohol. A: 95 %. (L. Palfray u. P. Anglaret, C. r. 224, 404 (1947); 223, 205 (1946).)

**Acridine aus Acridonen**

s. 2, 91

←

**Natriumamalgam***Na,Hg*

s. 1, 65; 2, 92

**Aminoacridine aus Nitroacridonen**

s. 1, 23

**Kupfer***Cu***Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden** $\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3$ 

s. 1, 28

**Kupferoxyd***CuO***Alkohole aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ 

51. Bei der katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren mit Cu-Chromit oder CuO mit oder ohne Zusatz von Erdalkalioxyden nehmen die Ausbeuten an Alkoholen mit abnehmender Kettenlänge ebenfalls ab, u. zwar am schnellsten bei Verwendung von Cu-Chromit, am langsamsten bei Verwendung des säurebeständigen CuO mit Erdalkali-Zusatz. — B: Laurinsäure mit CuO bei 250 at u. 300° innerhalb 90 Min. hydriert → Laurylalkohol. A: 94 %. (W. B. s. A. Guyer, A. Bieler u. K. Jaberg, Helv. 30, 39 (1947).)

**Zinkstaub***Zn***Kohlenwasserstoffe aus Ketonen** $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$ 

s. 1, 576

**Kohlenwasserstoffe aus Chinonen**

←

s. 1, 66; 2, 93

**Zinkstaub, verkupfert***Zn,Cu***Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden** $\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3$ 

s. 1, 67

**Zinkamalgam***Zn,Hg***Clemmensen-Reduktion****Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden**

s. 1, 68, 617

**Kohlenwasserstoffe aus Ketonen** $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$ 

s. 1, 70; 2, 601

**Alkylphenole aus Phenolketonen**

s. 1, 69

**Kohlenwasserstoffe aus Chinonen**

←

s. 1, 71



*Lithium-Aluminium-Hydrid**LiAlH<sub>4</sub>*

**Alkohole aus Carbonsäure-anhydriden, -estern  
u. -chloriden  
sowie aus Oxoverbindungen**



52.



Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäure-ester, -chloride u. -anhydride können mit  $\text{LiAlH}_4$  in Ae. mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Die Methode eignet sich besonders für die Darst. von ungesättigten Alkoholen, da Doppelbindungen gewöhnlich nicht angegriffen werden. — B: Butanon-2 → sek. Butylalkohol. A: 80%. — Phtalsäureanhydrid → Phtalylalkohol. A: 87%. (W. B. s. R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Am. Soc. 69, 1197, 2548 (1947). Ueber Reduktionen mit  $\text{NaH}$  s. G. Darzens, C. r. 224, 570 (1947).)

*Aluminium-Kupfer**Al,Cu***Kohlenwasserstoffe aus Ketonen** $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$ 

s. 1, 41

*Aluminiumamalgam**Al,Hg***Acridine aus Acridonen**

s. 1, 756

**Aminoacridine aus Nitroacridonen**

s. 1, 23

*Zinn(II)-chlorid**SnCl<sub>2</sub>***Amine und Aldehyde aus Carbonsäureamiden**
 $\text{CONH}_2 \xrightarrow{\quad} \text{CHO}$   
 $\text{CONH}_2 \xrightarrow{\quad} \text{CH}_2\text{NH}_2$ 

s. 1, 72

*Phosphor**P***Kohlenwasserstoffe aus Ketonen über Alkohole** $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$ 

s. 1, 73

**Carbonsäuren aus Ketocarbonsäuren über Lactone**

s. 1, 74

*Kupferchromit**CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***Alkohole aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ 

s. 3, 51

**Optisch aktive  $\alpha$ -Aminoalkohole aus racem.  $\alpha$ -Bromfettsäuren** $\text{CHBrCOOH} \rightarrow \text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 

s. 1, 75

*Molybdänsulfid* $MoS_2$ **Kohlenwasserstoffe aus Lactonen**

53.



Phtalid in Tetralin bei 300–330° u. 120 at in Ggw. von 10% MoS<sub>2</sub>, 5 Stdn. hydriert → o-Xylol. A: 85%. (B. L. Moldavskii u. L. E. Turetskaya, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 445 (1946).)

*Perchlorsäure* $HClO_4$ **Kohlenwasserstoffe aus Ketonen** $CO \rightarrow CH_2$ 

s. 3, 56

s. a. 1, 76, 712

*Nickel* $Ni$ **Totale Hydrierung**

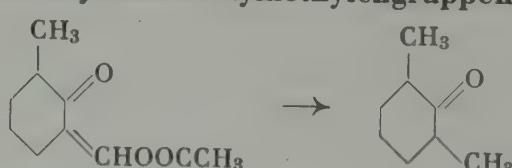
54.



3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (Darst. s. 626) in Dioxan mit Raney-Ni bei 125 at/Zimmertemp. u. 190° 10,2 Stdn. hydriert → 2-Cyclohexyl-3-äthyloctahydropyrrocolin. A: 92%. (B., auch zur partiellen Hydrierung s. E. T. Borrows, D. O. Holland u. J. Kenyon, Soc. 1946, 1083.)

*Nickel, platiniert* $Ni/Pt$ **Methylgruppen aus acylierten Oxymethylengruppen** : CHOAc → · CH<sub>3</sub>

55.



1-Methyl-3-acetoxymethylene-cyclohexanone-(2) mit platinierterem Raney-Ni (s. Neuere Methoden der präp. org. Chemie, Berlin 1943, Seite 99) unter Normaldruck 30 Stdn. bis zum Stillstand der H<sub>2</sub>-Aufnahme hydriert → 1,3-Dimethyl-cyclohexanone-(2). A: 57%. (P. A. Plattner, A. Fürst u. J. Hellerbach, Helv. 30, 100 (1947).)

*Palladium-Mohr* $Pd$ **Lenkung der Hydrierung**

s. 2, 94

**Hydrierung von Arylglyoxylsäureestern**

s. 1, 712

 $CO \rightarrow CH_2$

**Palladium-Bariumsulfat****Pd-BaSO<sub>4</sub>** **$\beta$ -Aryl-alkylamine**

s. 1, 76

**Palladium-Kohle****Pd-C****Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**

56.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure in Eisessig in Ggw. von etwas HClO<sub>4</sub> mit 5%ig. Pd-Kohle bei 30–35 lb. Druck ca. 1 Stde. hydriert →  $\alpha$ , $\gamma$ -Diphenylbuttersäure. A: 82,5%. (R. H. Baker u. W. W. Jenkins, Am. Soc. 68, 2102 (1946). Methode s. K. W. Rosenmund u. E. Karg, B. 75, 1850 (1943); Synth. Meth. 1, 76.)

**Platin****Pt**

s. 1, 77

 **$\delta$ -Oxyaldehyde aus  $\delta$ -Lactonen**

←

s. 1, 78

**Reduktion von Lactamen**

←

s. 1, 79

**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Kohlenwasserstoffe aus Oxoverbindungen**CO → CH<sub>2</sub>**über Hydrazone nach Wolff-Kishner**

s. 1, 80–2; 2, 96–100

**Vereinfachte Verfahren**

57.



Oxoverbindungen werden mit 85%ig. Hydrazin-hydrat u. NaOH oder KOH in Di- oder Tri-äthylenglykol während einer Stde. so hoch erhitzt, daß genügend W. u. überschüssiges Hydrazin-hydrat abdestilliert, damit die Temp. auf 180–200° steigt und hierauf noch 3–4 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet u. das Verfahren ist für große Ansätze geeignet. — B:  $\beta$ -(p-Phenoxybenzoyl)-propionsäure (Darst. s. 566 a) →  $\gamma$ -(p-Phenoxyphenyl)-Buttersäure. A: 95–96%. (W. B. s. Huang-Minlon, Am. Soc. 68, 2487 (1946).)

s. a. 2, 95

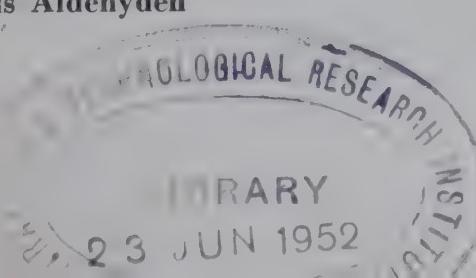
**Ohne Alkalizusatz**

58.

p-Methylacetophenon mit Hydrazinhydrat 12 Std. im Autoklaven auf 210° erhitzt → 1-Methyl-4-äthylbenzol. A: 83%. (W. B. s. I. J. Rinkes, R. 64, 205 (1945).)

**Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden**CHO → CH<sub>3</sub>**über Azomethine**

s. 1, 91



**Alkohole aus Carbonsäuren  
über Thiolsäureester**  
s. 2, 101

COOH → CH<sub>2</sub>OH

**Sek. Amine aus Carbonsäureamiden  
Isoalloxazine  
Flavinsynthese**  
s. 2, 102

←

**Stickstoff ↓****HC $\leftrightarrow$ N***Natriumnitrit*NaNO<sub>2</sub>

**Austausch von Aminogruppen  
gegen Wasserstoff**  
s. 2, 103

NH<sub>2</sub> → H

*Kupfer(I)-oxyd*  
s. 1, 87/90

Cu<sub>2</sub>O

**Die Einwirkung von Cu<sub>2</sub>O  
auf diazotierte Amine in saurer alkoh. Lsg.**  
s. 1, 86

*Zinkstaub*

Zn

**Phenole aus Chinonen**  
s. 1, 83

←

*Aluminium*

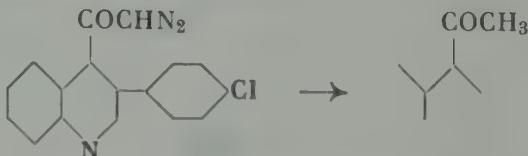
Al

**Naphtole aus Diazo-oxyden**  
s. 2, 104

←

*Zinn(II)-chlorid*SnCl<sub>2</sub>**Methylketone aus α-Diazoketonen**COCHN<sub>2</sub> → COCH<sub>3</sub>

59.



2-(4-Chlorophenyl)-4-chinolyl-diazomethylketon mit SnCl<sub>2</sub> in einer 1:2:1-Mischung von konz. HCl, W. u. Alk. → 2-(4-Chlorphenyl)-4-chinolyl-methylketon. Roh-A: 97 %. (Weitere Methoden zur Darst. von Methylketonen u. B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1813 (1946).)

**Amine und Aldehyde aus Carbonsäureamiden**  
s. 1, 72

$$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \xrightarrow{\quad} \text{CHO} \\ \xrightarrow{\quad} \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$$

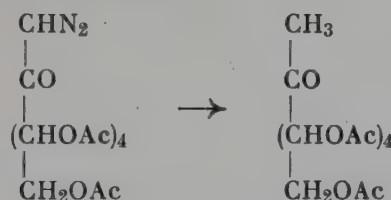
*Unterphosphorige Säure* $H_3PO_2$ **Austausch von Aminogruppen  
gegen Wasserstoff** $NH_2 \rightarrow H$ **Allgemeine Methode**

s. 1, 84

s. a. 1, 85; 2, 105

*Jodwasserstoffsäure***HJ****Methylketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen** $COCHN_2 \rightarrow COCH_3$ 

60.



Eine Lsg. von 2 g 1-Diazo-1-desoxy-keto-d-galaheptulose-pentaacetat in Chlf. mit 47%ig. HJ versetzt u. 1–2 Min. bis zum Aufhören der N<sub>2</sub>-Entwicklung geschüttelt → 1,8 g 1-Desoxy-keto-d-galaheptulose-pentaacetat. — Auch 1-Jod u. 1,1-Dijod-keto-d-galaheptulose-pentaacetat ließ sich auf diese Weise mit fast quantitativer Ausbeute reduzieren. (W. B. s. M. L. Wolfrom u. R. L. Brown, Am. Soc. 65, 1516 (1943).)

*Palladium-Bariumsulfat* $Pd\text{-BaSO}_4$ **Aryläthylketone durch hydrierende  
thermische Zersetzung von Aryl- $\beta$ -amino ketonen** $CH_2NR_2 \rightarrow CH_3$ 

s. 2, 106

*Palladium-Kohle* $Pd\text{-C}$ **Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden  
über Azomethine** $CHO \rightarrow CH_3$ 

s. 1, 91

*Ueber Zwischenprodukte* $\ddot{u}. Z.$ **Austausch von Aminogruppen  
gegen Wasserstoff über Chloride** $NH_2 \rightarrow H$ 

s. 1, 92

**Aldehyde aus Carbonsäuren  
über Carbonsäureanilide** $COOH \rightarrow CHO$ 

s. 2, 122

**Aldehyde aus Hydraziden** $CONHNH_2 \rightarrow CHO$ 

s. 1, 109/10

**Halogen  $\downarrow$** **HC  $\downarrow$  Hal***Magnesium**Mg***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff** $\text{Cl} \rightarrow \text{H}$ 

s. 1, 596

**Austausch von Jod gegen Wasserstoff** $\text{J} \rightarrow \text{H}$ 

61. 2-Decylmethyljodid in die Grignard-Verbindung umgesetzt u. mit verd. Essigsäure behandelt  $\rightarrow$  2-Methyldecalin. A: 76–81 %. (W. B. s. R. Y. Levina u. S. G. Kulikov, J. Gen. Chem. (UdSSR.), 16, 117 (1946).)

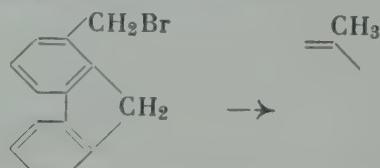
*Zink**Zn***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff** $\text{Cl} \rightarrow \text{H}$ 

s. 86

s. a. 2, 107

**Austausch von Brom gegen Wasserstoff** $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ 

- 62.



Fluoren-1-methylbromid mit Zn in Eisessig  $\rightarrow$  1-Methylfluoren. A: 83 %. (L. A. Pinck u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 68, 751 (1946).)

*Lithium-Aluminium-Hydrid**LiAlH<sub>4</sub>***Alkohole aus Carbonsäurechloriden** $\text{COCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ 

s. 3, 52

*Aluminiumamalgam**Al,Hg*

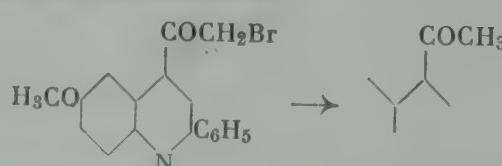
s. 2, 108

*Zinn(II)-chlorid**SnCl<sub>2</sub>***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff** $\text{Cl} \rightarrow \text{H}$ 

s. 2, 109

**Methylketone aus  $\alpha$ -Bromketonen** $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ 

- 63.



$\alpha$ -Brommethyl-6-methoxy-2-phenyl-4-chinolyl-keton-hydrobromid in 4-n. HCl suspendiert u. mit  $\text{SnCl}_2$  5 Stdn. auf kochendem Wasserbad er-

hitzt  $\rightarrow$  6-Methoxy-2-phenyl-4-chinolyl-methylketon. A: 83,5 %. (Weitere Methoden zur Darst. von Methylketonen u. B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1813 (1946).)

*Nickel**Ni***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff** $\text{Cl} \rightarrow \text{H}$ 

s. 3, 86

s. a. 1, 93–6; 2, 120

**Partieller Austausch**

64.



4,7-Dichlorcarbostyryl mit Raney-Ni in Alk. in Ggw. von KOH bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 45 Stdn. hydriert  $\rightarrow$  7-Chlorcarbostyryl. A: 93 %. — Mit Pd-BaSO<sub>4</sub> u. Al in Essigsäure gelang der partielle Austausch nicht. (R. E. Lutz, G. Ashburn u. R. J. Rowlett, jr., Am. Soc. 68, 1322 (1946).)

**Austausch von Brom gegen Wasserstoff** $\text{Br} \rightarrow \text{H}$ 

65.

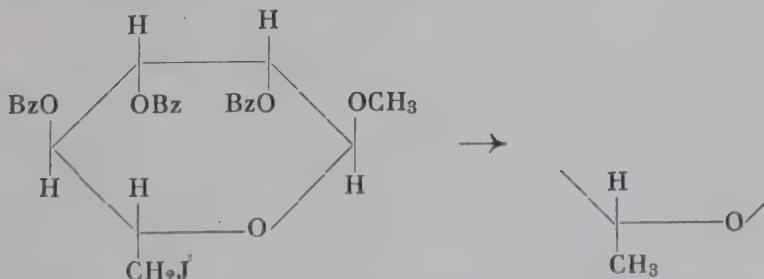


$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -[2-brom-cumaronyl-(3)]-propionsäure in NaOH gelöst, mit alkoholfeuchtem Raney-Ni versetzt u. bei Zimmertemp. u. schwachem Ueberdruck ca. 2 1/2 Stdn. hydriert  $\rightarrow$   $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -[cumaronyl-(3)]-propionsäure. A: 91 %. (H. Erlenmeyer u. W. Grubenmann, Helv. 30, 297 (1947).)

s. a. 2, 110

**Austausch von Jod gegen Wasserstoff** $\text{J} \rightarrow \text{H}$ 

66.



Methyl-2,3,4-tribenzoyl-6-desoxy-6-jod-a-D-mannopyranosid mit Raney-Ni in Methanol in Ggw. von Diäthylamin bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 90 Min. hydriert  $\rightarrow$  Methyl-2,3,4-tribenzoyl-a-D-rhamnopyranosid (Ausg. f. 5). A: 95 %. — Bei dieser Reaktion ist die Ver-

wendung von Diäthylamin u. des Benzoyl- anstatt des Acetyl-derivats vorteilhaft. (W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 628 (1946).)

**Palladium-Bariumcarbonat**

*Pd-BaCO<sub>3</sub>*

**Austausch von Chlor gegen Wasserstoff**  
s. 1, 97

Cl → H

**Palladium-Bariumsulfat**

*Pd-BaSO<sub>4</sub>*

**Aldehyde aus Carbonsäurechloriden**  
s. 1, 99, 101

COCl → CHO

**Mit «vergiftetem» Katalysator  
nach Rosenmund u. Zetzsche**  
s. 1, 100

**Palladium-Kohle**

*Pd-C*

**Austausch von Halogen gegen Wasserstoff**

Hal → H

**Platinoxyd**

*PtO<sub>2</sub>*

67. Aliph. gebundenes Halogen widersteht dem katalytischen Austausch gegen Wasserstoff mit Pd-Tierkohle oder Adamskatalysator in saurem oder neutralem Medium, außer wenn es unter dem Einfluß von benachbarten Kohlenstoff-Mehrfachbindungen steht. Ohne Aktivierung durch andere Substituenten ist auch ar. gebundenes Chlor beständig unter Bedingungen, die nicht den ar. Ring reduzieren. Entsprechend gebundenes Brom wird langsam entfernt. Aminogruppen im ar. System machen Halogen labil, gleichgültig in welcher Stellung. Dieser Effekt verschwindet, wenn die Aminogruppe kationisch wird. (R. Baltzly u. A. P. Phillips, Am. Soc. 68, 261 (1946) B. s. a. M. Levitz u. M. T. Bogert, J. org. Chem. 10, 341 (1945).)

**Aldehyde aus Carbonsäurechloriden**

COCl → CHO

s. 1, 102

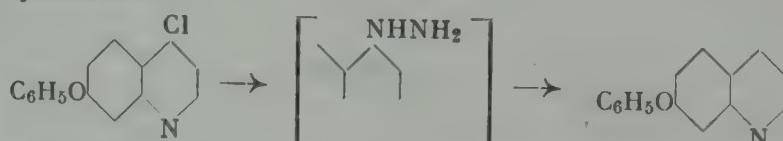
**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Austausch von Chlor gegen Wasserstoff  
über Hydrazine**

Cl → H

68.



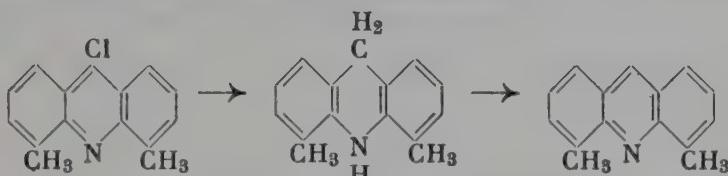
Eine Mischung von 10 g 4-Chlor-7-phenoxychinolin u. 85%ig. Hydrazinhydrat in Alk. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 11,8 g rohes 4-Hydrazino-7-phenoxychinolin, davon 5,4 g in W. suspendiert, unter Rühren u. Rückfluß zum Sieden erhitzt, innerhalb 45 Min. mit 10%ig.

CuSO<sub>4</sub>-Lsg. behandelt u. noch 1 Stde. unter Röhren u. Rückfluß erhitzt, wobei nach 1/2 Stde. ein Ueberschuß an 10%ig. NaOH-Lsg. zugegeben wurde → 7-Phenoxy-chinolin. A: 67%. (R. O. Clinton u. C. M. Suter, Am. Soc. 69, 704 (1947).)

s. 2, 111

### Acridine aus Chloracridinen über Acridane

69.



4,5-Dimethyl-9-chloroacridine mit Raney-Ni in Ggw. von KOH in Bzl.-Alk. bei 35–45° hydriert u. das entstandene 4,5-Dimethylacridan mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert → 4,5-Dimethylacridin. A: 80%. — Die Methode soll den früheren überlegen sein, insbesondere die Oxydation mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, ob nun das Acridan auf obige oder andere Weise hergestellt worden ist. (W. B. s. A. Albert u. J. B. Willis, J. Soc. chem. Ind., 65, 26 (1946).)

### Austausch von Jod gegen Wasserstoff über Thiuroniumsalze

s. 2, 111

J → H

### Schwefel ↓

HC↑S

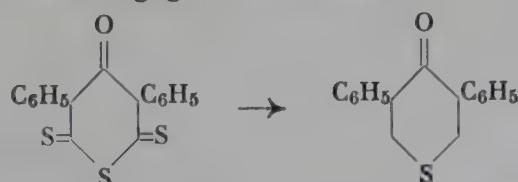
Zink

Zn

### Austausch von Schwefel gegen Wasserstoff

S → H

70.



5 g 2,6-Dithio-3,5-diphenyl-1-thia-γ-pyranon in kochender Essigsäure gelöst, Zn-Staub u. hierauf in kleinen Portionen konz. HCl zugegeben, nach einer halben Stde. diese Zugaben wiederholt u. noch ca. 2 Stdn. gekocht, bis die Farbe der Mischung schwachgelb wurde → 2 g 3,5-Diphenyl-1-thia-γ-pyranon. (A. Schönberg u. Wafia Asker, Soc. 1946, 604.)

Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder HNO<sub>3</sub>

### Austausch von Mercaptogruppen gegen Wasserstoff

SH → H

s. 1, 103

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Desulfonierung** $SO_2NH_2 \rightarrow H$ 

71.



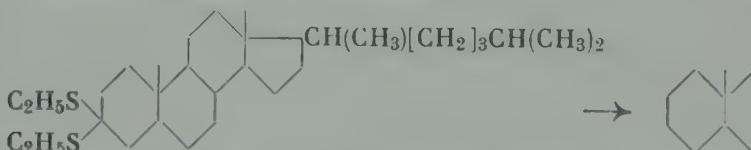
3,5-Dibromsulfanilamid (Darst. s. 440) in 70%ig.  $H_2SO_4$  im Oelbad erhitzt, bei einer Badtemp. von 175–180° 2 Stdn. schnell Wasserdampf durchgeleitet u. hierauf bei 105–110° Badtemp. weiter wasserdampfdestilliert → 2,6-Dibromanilin. A: 66–79%. — Ebenso: 2,6-Dichloranilin. A: 75–80%. (M. K. Seikel, Org. Synth. 24, 47 (1944).)

*Nickel**Ni***Kohlenwasserstoffe aus Thioäthern** $CH_2SR \rightarrow CH_3$ 

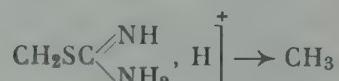
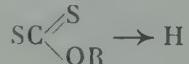
s. 2, 112/3

**Tetrahydrothiophenring-Oeffnung**  
s. 2, 114**Kohlenwasserstoffe aus Mercaptalen** $C(SR)_2 \rightarrow CH_2$ 

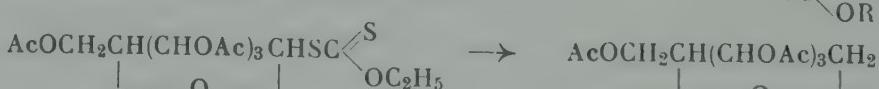
72.



Cholestanon-3-thioacetal u. modifiziertes Raney-Ni (Darst. s. Original) in Dioxan 17 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt → Cholestan. Roh-A: 91%. (W. B. s. S. Bernstein u. L. Dorfman, Am. Soc. 68, 1152 (1946).)

**Kohlenwasserstoffe aus Thiuroniumsalzen**  
s. 2, 111**Kohlenwasserstoffe aus Xanthaten**

73.



Tetraacetyl-d-glucopyranosyl-äthyl-xanthat mit Raney-Ni in abs. Alk. 6 Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht → Tetraacetyl-1,5-anhydro-d-sorbit. A: 81%. (H. G. Fletcher jr., Am. Soc. 69, 706 (1947).)

**Alkohole aus Thiolsäureestern** $COSR \rightarrow CH_2OH$ 

s. 2, 101, 115

**Aldehyde aus Thiolsäureestern** $COSR \rightarrow CHO$ 

74.



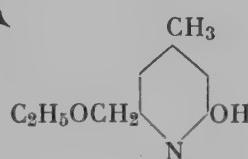
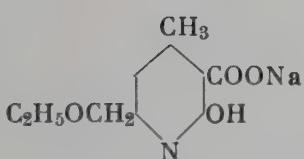
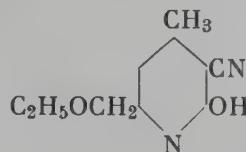
Thiolpropionsäure-äthylester in 80%ig. Alk. mit Raney-Ni 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Propionaldehyd isoliert als Na-Bisulfit-Komplex. A: 73%. (W. B. s. M. L. Wolfrom u. J. V. Karabinos, Am. Soc. 68, 1455 (1946).)

**Kohlenstoff↑****HC↑C***Natronlauge**NaOH***Spaltung von 1,3-Sulfonylketonen**  
s. 2, 116, 716**Austausch von Carbalkoxygruppen  
gegen Wasserstoff**  
s. 2, 648

COOR → H

**Austausch von Cyan- und anderer,  
sich von der Carboxylgruppe ableitender  
funktioneller Gruppen gegen Wasserstoff;  
Carbonsäuren aus Nitrilen**

75.



3-Cyano-4-methyl-6-ethoxymethyl-2-pyridone mit NaOH im Autoklaven auf ca. 170°

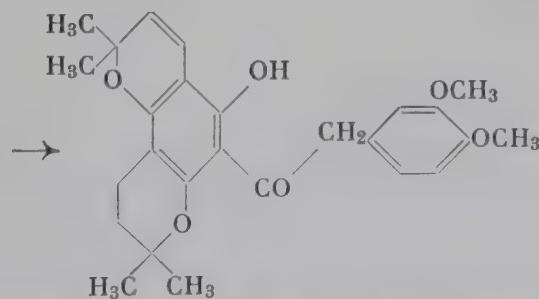
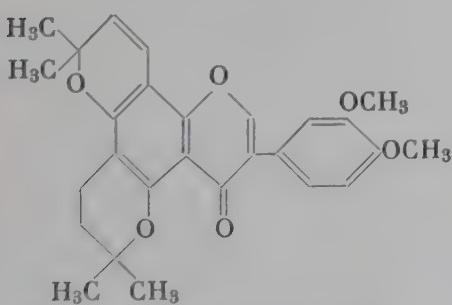
40 g 5 Stdn. erhitzt → 33 g Na-4-Methyl-6-ethoxymethyl-2-pyridon-3-carboxylat.

36 Stdn. erhitzt → 4-Methyl-6-ethoxymethyl-2-pyridone.  
A: 89%.

(W. B. s. W. Wenner u. J. T. Platti, J. org. Chem. 11, 751 (1946).)  
s. a. 3, 665

**Pyronring-Oeffnung****C**

76.



Isopomiferindimethyläther u. NaOH in W.-Alk. ca. 1/4 Stde. unter Rückfluß gekocht → Isopomiferitindimethyläther. A: 80%. (W. B. s. M. L. Wolfrom u. a., Am. Soc. 68, 406 (1946).)

**Cumarinring-Oeffnung**  
s. 1, 104

C

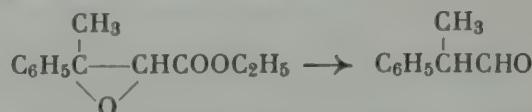
*Natriumalkoholat*

NaOR

**Aldehyde aus Glycidcarbonsäureestern**

←

77.



$\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-glycidcarbonsäure-äthylester (Darst. s. 681) langsam unter Schütteln zu einer Lsg. von Na in abs. Alk. gegeben, auf 15° gekühlt, W. zugefügt, über Nacht stehengelassen, das Salz abgesaugt (A: 80–85 %), zu HCl gegeben, zuerst gelinde u. dann 1 1/2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt →  $\alpha$ -Phenylpropionaldehyd (A: 65–70 %). (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 24, 87 (1944).)

*Kupfersalz/Zink*Cu<sup>++</sup>/Zn**Reduktive Spaltung**

←

s. 1, 547

*Siliciumdioxyd-Aluminiumoxyd*SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**Desalkylierung von Alkylbenzolen**

←

78. Diäthylbenzol in Bzl. bei 400° u. 500 lb./sq. in. über einen SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator geleitet → Aethylbenzol. A. pro Passage 51,6 %, nach 12 Stdn. insgesamt 96 %. — Arbeiten unter Ueberdruck verbessert die Ausbeute u. schont den Katalysator. (W. B. s. W. M. Kutz u. B. B. Corson, Ind. Eng. Chem. 38, 761 (1946).)

*Bleidioxyd-Kaliumhydroxyd*PbO<sub>2</sub>-KOH**Austausch von Benzoyl gegen Wasserstoff**COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → H

s. 1, 534

*Phosphorsäure*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**Austausch von Acetyl gegen Wasserstoff**COCH<sub>3</sub> → H

79.



9-Acetyloctahydroanthracen mit sirupöser (85 %ig.) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Octahydroanthracen. A: 88 %. (W. B. s. R. T. Arnold u. E. Rondestvedt, Am. Soc. 68, 2176 (1946).)

*Schwefelsäure/Essigsäure*H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH**Austausch von Carbalkoxygruppen gegen Wasserstoff**

COOR → H

s. 1, 558/9; 3, 625

*Schwefelsäure*

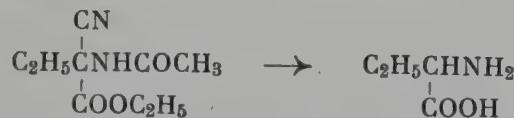
s. 3, 621

**Austausch von Acetyl gegen Wasserstoff***Halogenwasserstoffsäure***Austausch von Cyangruppen  
gegen Wasserstoff**

s. 2, 118; 3, 631

**Gleichzeitige Verseifung von Acylaminen  
und Carbonsäureestern** *$\alpha$ -Aminocarbonsäuren*

80.



Aethyl-acetamidocyanessigsäureäthylester in 40%ig. HBr (oder HCl)  
 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  d,l- $\alpha$ -Aminobuttersäure. A:  
 82,4%. (W. B. s. N. F. Albertson, Am. Soc. 68, 450 (1946).)

**Austausch von Carbalkoxygruppen  
gegen Wasserstoff**

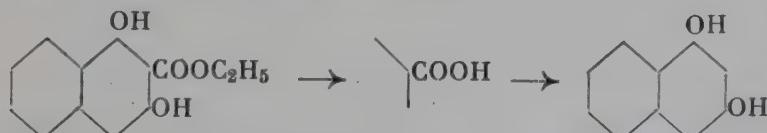
s. 2, 160, 641, 771

**gleichzeitig Verseifung von Acylaminen****u. Carbonsäureestern** **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren**

s. 3, 674

*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Verseifung u. Decarboxylierung**

81.



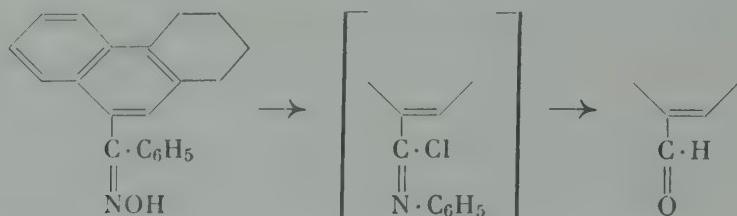
1,3-Dioxy-2-naphtoic acid ethyl ester (Darst. s. 739) in Dioxan unter  $N_2$  auf dem Dampfbad erhitzt, unter Rühren innerhalb 1 Stde. wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. zugegeben u. weitere 3 Stdn. gerührt u. erhitzt  $\rightarrow$  1,3-Dioxy-2-naphtoic acid (A: 90%) zu abgekochtem W. bei Siedetemp. gegeben, unter Rühren u. in  $N_2$ -Atmosphäre 2 Stdn. gekocht, dekantiert, den Rückstand mit frischem W. wieder 2 Stdn. gekocht, die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter dekantiert u. zu den vereinigten roten Lsgn. etwas NaHSO<sub>3</sub> zur Entfärbung gegeben  $\rightarrow$  Naphtoresorcin. Roh-A: 54–56%. (K. Meyer u. H. S. Bloch, Org. Synth. 25, 73 (1945).)

s. a. 3, 567

←

**Aldehyde aus Ketoximen  
mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung**

82.

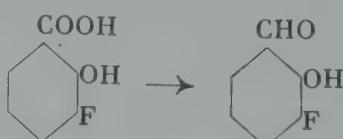


9-Benzoyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-9-oxim in Bzl. suspendiert, unter Röhren u. Kühlen innerhalb 45–60 Min. allmählich mit  $\text{PCl}_5$  versetzt, 15–20 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, Bzl. u.  $\text{POCl}_3$  im Vakuum auf dem Dampfbad entfernt, den Rückstand in Aethylchlorid gelöst, abgekühlt u. zu einer eisgekühlten Lsg., die aus wasserfreiem  $\text{SnCl}_2$  u. abs. Ae. durch Sättigen mit trockenem  $\text{HCl}$ -Gas hergestellt war, gegeben → 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-9-aldehyd. A: 68%. (W. B. s. G. H. Coleman u. R. E. Pyle, Am. Soc. 68, 2007 (1946).)

## Abgabe

**Sauerstoff ↓**
 $\text{HC}\uparrow\text{O}$ 
*Natriumamalgam*
 $\text{Na}, \text{Hg}$ 
**Aldehyde aus Carbonsäuren**
 $\text{COOH} \rightarrow \text{CHO}$ 

83.



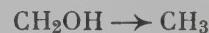
3-Fluorsalicylsäure in W. mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert, mit p-Toluidin versetzt, bis zum Schmelzen des p-Toluidins erhitzt, unter kräftigem Röhren in W. gegossen,  $\text{NaCl}$  u. Borsäure zugesetzt, durch Zugabe von Eis die Temp. auf  $13\text{--}15^\circ$  gesenkt, bei dieser Temp. unter gutem Röhren abwechselnd Na-Amalgam u. Borsäure zugegeben, nach ca. 2 Stdn. filtriert, angesäuert u. mit Wasserdampf destilliert → 3-Fluosalicylaldehyd. A: 57%. (L. N. Ferguson, J. C. Reid u. M. Calvin, Am. Soc. 68, 2502 (1946). Methode s. Weil, B. 41, 4147 (1908).)

*Natrium/Ammoniak*
 $\text{Na}/\text{NH}_3$ 
**Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen**  
s. 2, 119

 $\text{OH} \rightarrow \text{H}$

*Borsäure***Aldehyde aus Carbonsäuren**  
s. 3, 83*Titandioxyd/Ameisensäure*

s. 1, 105

*Phosphor/Jod***Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen**  
s. 1, 73*Vanadiumpentoxyd, Aluminiumoxyd***Kohlenwasserstoffe aus prim. Alkoholen**

84. Prim. aliphat. Alkohole können mit einem  $V_2O_5, Al_2O_3$ -Katalysator bei 40 at. u. 380–400° mit Ausbeuten von ca. 68% zu den entsprechenden Paraffinen hydriert werden. – B: n-Octylalkohol → n-Octan. (Apparatur u. w. B. s. V. I. Komarewsky, C. F. Price u. J. R. Coley, Am. Soc. 69, 238 (1947).)

*Kupferchromit*

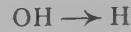
85. p-Biphenylmethylcarbinol (Darst. s. 36) mit Cu-Chromit bei 2000 lb./sq. in. u. 200° → p-Aethylbiphenyl. A: fast quantitativ. (W. B. s. D. T. Mowry, W. F. Huber u. a., Am. Soc. 68, 1109 (1946).)  
s. a. 1, 106

*Jod/Phosphor*

s. 1, 73

*Palladium*

s. 1, 107

*Ueber Zwischenprodukte***Austausch von Hydroxyl gegen Wasserstoff  
über Halogenide**

86. 2-Oxy-6-methoxylepidin (Darst. s. 742) mit  $POCl_3$  ca. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → 2-Chlor-6-methoxylepidin (A: 88–94%) mit Zn in Essigsäure 6 Std. bei 70° gerührt (Roh-A: 98%) oder mit Raney-Ni in abs. Alk. in Ggw. von KOH bei 60 lb./sq. in. u. 45–65° 2 Std. hydriert (A: 94%) → 6-Methoxylepidin-(hydrat) (Ausg. f. 156). (K. N. Campbell u. a., J. org. Chem. 11, 803 (1946).)  
s. a. 1, 108; 2, 120/1

**Aldehyde aus Carbonsäuren****über Carbonsäurechloride**

s. 1, 100

**über Carbonsäureanilide**  
s. 2, 122

**über Carbonsäurehydrazide**  
s. 1, 109/10

**Stickstoff ↓****HC↑N***Ohne Hilfsstoffe**o. H.*

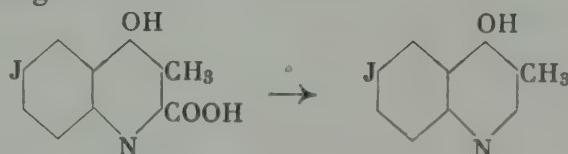
**Carbonsäureimide aus Carbonsäureamiden**  
s. 1, 123

*Kupfersulfat* $CuSO_4$ 

**Kohlenwasserstoffe aus Hydrazinen**  
s. 3, 68

 $NHNH_2 \rightarrow H$ **Kohlenstoff ↓****HC↑C***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Decarboxylierung** $COOH \rightarrow H$ 

87.



Die Decarboxylierung von bzl.-Jod-3-methyl-4-oxy-chinolin-2-carbonsäuren kann in Mineralöl bei 270—275 ° durchgeführt werden, vorteilhafter aber in Dowtherm-A bei ca. 200 ° u. entsprechend längerer Reaktionszeit. — B: 6-Jod-3-methyl-4-oxychinolin. A: 96 %. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J. Holland, Am. Soc. 68, 1241 (1946).)

88. Die Decarboxylierung von 3-Carboxy-4-chinolinolen zu 4-chinolinolen (Ausg. f. 468) wurde entweder durch Erhitzen bis zum Smp., solange bis die  $CO_2$ -Entwicklung aufhörte oder durch Eintragen in kochendes Dowtherm u. ca. 30-min. Erhitzen bis zur Lsg. oder schließlich in schwierigen Fällen durch Erhitzen des Ag-Salzes in Dowtherm (s. 93) durchgeführt. — B: 3-Carboxy-4-chinolinol → 4-Chinolinol. A: 95 %. (W. B. s. B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946) u. weitere Contractarbeiten des OSRD.)
- s. a. 1, 111; 2, 556, 604, 689

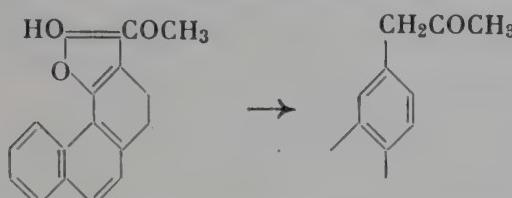
**Spaltung von Formylderivaten**  
s. 2, 725a

 $CHO \rightarrow H$

**Furanring-Oeffnung****Subst. Acetone aus kondensierten Acetyloxyfuranen**

←

89.



3-Acetyl-2-oxy-4,5-dihydrophenanthro[4,3-b]furan (Darst. s. 157) 10 Min. auf 180–200° erhitzt u. hierauf bei der gleichen Temp. u. 0,1 mm destilliert → 3-Phenanthren-aceton. A: 81%. (W. B. s. A. L. Wilds, W. J. Close u. J. A. Johnson, jr. Am. Soc. 68, 89 (1946).)

**Dimethylanilin**

←

**Decarboxylierung**

COOH → H

90. 2-Carboxyindol-3-aldehydanil u. Dimethylanilin langsam unter Rühren auf 193° zum Sieden erhitzt. ca. 20 Min. gekocht, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhörte, W. zugegeben u. mit Wasserdampf destilliert → Indol-3-aldehyd. A: 75–80%. — Die Decarboxylierung in Paraffinöl oder mit Cu in Tetralin oder Chinolin gab schlechte Ausbeuten. (A. C. Shabica u. a., Am. Soc. 68, 1156 (1946).)

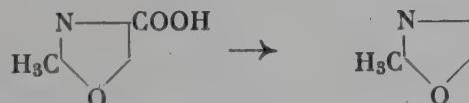
**Kupfer**

Cu

s. 1, 112, 610

**Kupferoxyd**

91.



2-Methyloxazol-4-carbonsäure mit Chinolin u. ein wenig CuO im Bad auf 180–200° erhitzt u. schließlich kurze Zeit gekocht → 2-Methyloxazol. A: 80%. (J. W. u. R. H. Cornforth, Soc. 1947, 96.).

s. a. 3, 92

**Kupfercarbonat, basisches**

s. 1, 113

**Kupferchromit**CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

92. Imidazol-4,5-dicarbonsäure (Darst. s. 344) mit Kupferchromit nach Org. Synth. 19, 31, oder pulverisiertem Cu-Oxyd destilliert, wobei eine Temp. von 262–264° erreicht wird → Imidazol. A: 68–76%. (H. R. Snyder, R. G. Handrick u. L. A. Brooks, Org. Synth. 22, 65 (1942).)

s. a. 1, 112; 2, 124/5

*Silbersalze* $\text{Ag}^+$ 

93. Nitroderivate von Carboxychinolinolen lassen sich mit den üblichen Methoden durch Schmelzen oder Erhitzen in Dowtherm schlecht decarboxylieren. Dagegen gibt die Decarboxylierung ihrer Ag-Salze bessere u. auch bei größeren Ansätzen reproduzierbare Ausbeuten. — B: 415 g 3-Carboxy-8-nitro-4-chinolinol in heißem wss.  $\text{NH}_3$  gelöst, gesätt. wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. zugegeben, 12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, das entstandene Ag-Salz filtriert, bei  $170^\circ$  getrocknet, fein pulverisiert, in kleinen Portionen unter gutem Rühren zu heftig sd. Dowtherm-A (einer Mischung von Diphenyläther-Biphenyl, 26:74, vom Sdp.  $240^\circ$ ) gegeben u. weitere 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  8-Nitro-4-chinolinol. A: 45 %. (W. B. s. R. H. Baker u. a. Am. Soc. 68, 1267 (1946).) s. a. 3, 88

*Aluminiumchlorid* $\text{AlCl}_3$ 

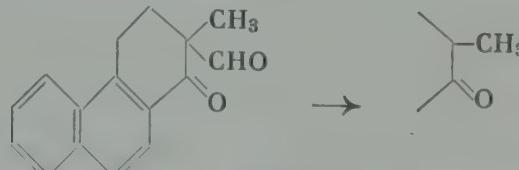
- Abspaltung von Substituenten bei der Friedel-Crafts-Reaktion**  
s. 2, 126

*Benzophenon* $\leftarrow$ 

- Decarboxylierung**  
s. 2, 127

 $\text{COOH} \rightarrow \text{H}$ *Salzsäure* $\text{HCl}$ **Spaltung von Formylderivaten** $\text{CHO} \rightarrow \text{H}$ 

94.



2-Methyl-2-formyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren in  $\text{HCl}$ -Alk.-W.  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Keto-2-methyl-tetrahydrophenanthren. A: 88 %. (Auch alkalische Spaltmethoden s. A. L. Wilds u. C. Djerassi, Am. Soc. 68, 1715 (1946).)

- $\alpha$ -Oxypyrrrole aus 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren**  
s. 1, 227

 $\leftarrow$ *Nickel* $\text{Ni}$ 

- Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden  
Abbau um 1 C-Atom**  
s. 2, 128

 $\text{CHO} \rightarrow \text{H}$ *Ueber Zwischenprodukte* $\ddot{\text{u}}. \text{ Z.}$ 

- Aldehyde aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren**  
s. 2, 689

 $\text{COCOOH} \rightarrow \text{CHO}$

# Herstellung der O—N-Bindung

## Aufnahme

### Anlagerung an Stickstoff

**ON  $\downarrow$  N**

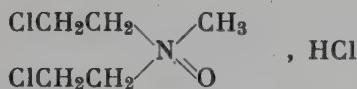
*Peressigsäure*

*CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>H*

**N-Oxyde**

N=O

95.



Eine Lsg. von Methyl-bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin-hydrochlorid in W. innerhalb 15 Min. unter Rühren zu 0,26-n. Peressigsäure, die NaHCO<sub>3</sub> enthält, gegeben, 15 Min. bei 25° gerührt u. hierauf mit HCl angesäuert → Methyl-bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amin-oxyd-hydrochlorid. A: 85 %. (W. B. s. M. A. Stahmann u. M. Bergmann, J. org. Chem. 11, 586 (1946).)

*Benzopersäure*

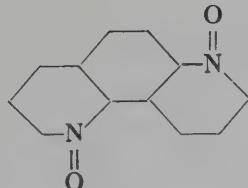
*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sub>2</sub>H*

s. 2, 129; 3, 450

*Wasserstoffperoxyd*

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

95 a.



m-Phenanthrolin-dihydrat mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → m-Phenanthrolin-di-N-oxyd. A: 71 %. — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scheint vorteilhafter zu sein, als die sonst verwendete Benzopersäure. (W. B. s. F. Linsker u. R. L. Evans, Am. Soc. 68, 403 (1946).)

**Azoxyverbindungen aus Azoverbindungen**

s. 2, 130

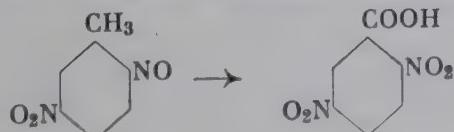
*Kaliumbichromat*

*K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*

**Nitro- aus Nitroso-verbindungen,  
gleichzeitig Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

←

96.



2-Nitroso-5-nitrotoluol (Darst. s. 98) in W. suspendiert, mit K-Bichromat, hierauf bei 5° unter gutem Rühren u. Kühlen mit konz.  $H_2SO_4$  versetzt, die Temp. allmählich auf ca. 65° erhöht u. noch 1 Stde. dabei belassen → 2,5-Dinitrobenzoësäure. A: 55–66%. (W. D. Langley, Org. Synth. 22, 44 (1942).)

## Austausch

**Wasserstoff  $\downarrow$**

**ON  $\uparrow\downarrow$  H**

*Cobaltinitrit*

**Nitroverbindungen aus Aminen**  
s. 1, 114; 2, 131, 524

$NH_2 \rightarrow NO_2$

*Nitrosylchlorid*

*NOCl*

**Salpetrigsäureester aus Alkoholen**

$OH \rightarrow ONO$

97. In 2-Octanol u. trockenes Pyridin bei 0–10° innerhalb 2½–3 Stdn. Nitrosylchlorid eingeleitet → 2-Octynitrit. A: 80%. (N. Kornblum u. E. P. Oliveto, Am. Soc. 69, 465 (1947).)

*Sulfopersäure*

*$H_2SO_5$*

**Nitrosoverbindungen aus Aminen**

$NH_2 \rightarrow NO$

98.



Eine Suspension von 5-Nitro-2-aminotoluol in  $H_2SO_4$  unter Rühren wiederholt mit Caro'scher Säure aus K-Persulfat u.  $H_2SO_4$  versetzt u. nach 4-stdg. Rühren bei 40° aufgearbeitet → 2-Nitroso-5-Nitrotoluol (Ausg. f. ON  $\downarrow$  N. 96). A: 55–71%. (W. S. Langley, Org. Synth. 22, 44 (1942).)

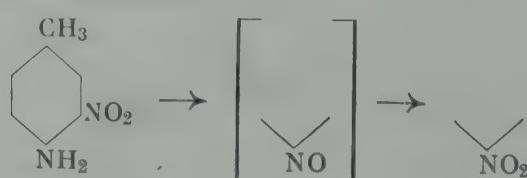
*Ueber Zwischenprodukte*

*u. Z.*

**Nitroverbindungen aus Aminen**

$NH_2 \rightarrow NO_2$

99.



3-Nitro-p-toluidin zu einer Lsg. von  $NH_4$ -Persulfat in  $H_2SO_4$  gegeben, nach 12 Stdn. verdünnt, das ausgefallene 3-Nitro-4-nitrosotoluol filtriert u. gewaschen, die feuchte Substanz in kleinen Portionen in überschüssiger rauchender  $HNO_3$  gelöst u. solange auf dem Wasserbad

erhitzt, bis die Lsg. nicht mehr tief gefärbt war  $\rightarrow$  3,4-Dinitrotoluol-A: 88 %. (H. J. Page u. B. R. Heasman, Soc. 123, 3235 (1923); A. J. Tomisek u. a., Am. Soc. 68, 1587 (1946).)

**Sauerstoff  $\downarrow$** **ON  $\downarrow$  O***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Salpetersäureester**ONO<sub>2</sub>

s. 2, 339

**Aluminiumsalze**Al<sup>+++</sup>**Salpetrigsäureester**

ONO

100.



Verfahren: Alkohole werden mit einem kleinen Ueberschuß wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. gemischt, hierauf innerhalb wenigstens 2 Stdn. unter kräftigem Rühren tropfenweise mit wss. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. noch 1 Stde. stehengelassen. B: Isoamylnitrit. A: 100 %. — Cyclohexylnitrit. A: 75 %. (W. B. s. A. Chrétien u. Y. Longi, C. r. 220, 746 (1945).)

**Acetanhydrid** $(CH_3CO)_2O$ **Salpetersäureester**ONO<sub>2</sub>

101.



Butylmonoglykoläther unterhalb 5° tropfenweise unter Röhren zu einer Mischung von HNO<sub>3</sub> u. Acetanhydrid gegeben u. noch 10–15 Min. weitergerührt  $\rightarrow$  Butylglykolnitrat. A: 90 %. — Durch Zusatz von Acetanhydrid werden Oxydationen durch HNO<sub>3</sub> verhindert. (W. B. s. G. Desseigne, Bl. 1946, 98.)

**Stickstoffpentoxyd**N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**Kohlehydrat-Nitrate**

s. 2, 132

**Stickstoff  $\downarrow$** **ON  $\downarrow$  N****Natriumcarbonat**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

○

**Isoxazole**

s. 3, 384

**Abgabe****Wasserstoff ↓****ON ↑ H***Chromsäure* $CrO_3$ **Nitrosoverbindungen aus Hydroxylaminen**  
s. 3, 761 $NHOH \rightarrow NO$ **Herstellung der O—Hal-Bindung****Aufnahme****Anlagerung an Halogen****OHal ↓ Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Jodoxyverbindungen und Jodide  
aus Jodosoverbindungen**

Jodosobenzol (Darst. s. 103) schnell mit Wasserdampf destilliert, bis fast alles Jodbenzol entfernt ist  $\rightarrow$  Jodoxybenzol. A: 92–95%. (H. J. Lucas u. E. R. Kennedy, Org. Synth. 22, 72 (1942).)

**Austausch****Halogen ↓****OHal ⇄ Hal***Natronlauge* $NaOH$ **Jodosoverbindungen aus Jodid-dichloriden**

Jodbenzol-dichlorid (Darst. s. 417) mit Na-Karbonat u. Eis im Mörser verrieben, bis das Eis geschmolzen ist, hierauf mit NaOH vermahlen, schließlich noch W. zugegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Jodosobenzol (Ausg. f. 102, 769). A: 60–62%. (H. J. Lucas, E. R. Kennedy u. M. W. Formo, Org. Synth. 22, 70 (1942).)

*Natriumhypochlorit**NaOCl***Jodoxyverbindungen aus Jodid-dichloriden** $\text{JCl}_2 \rightarrow \text{JO}_2$ 

104.



Frisch dargestelltes, pulverisiertes Jodbenzol-dichlorid (Darst. s. 417) mit NaClO-Lsg. u. etwas Essigsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad bei 65–75° gerührt → Jodoxybenzol. A: 87–94 %. (M. W. Formo u. J. R. Johnson, Org. Synth. 22, 73 (1942).)

## Herstellung der O—S-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Wasserstoff und Sauerstoff** $\text{OS} \downarrow \text{HO}$ *Pyridin**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N*

**Schwefelsäureester von Steroiden**  
s. 1, 122

 $\text{OH} \rightarrow \text{OSO}_3\text{H}$ **Anlagerung an Schwefel** $\text{OS} \downarrow \text{S}$ *Salpetersäure**HNO<sub>3</sub>*

**Sulfonsäuren aus Disulfiden**  
s. 1, 485

 $\text{RSSR} \rightarrow 2\text{RSO}_3\text{H}$ *Ozon**O<sub>3</sub>*

**Sulfone aus Thioäthern**  
s. 1, 115

 $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_2$ *Wasserstoffperoxyd**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***Sulfoxide aus Thioäthern** $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}$ 

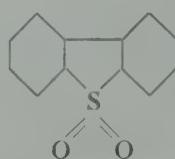
s. 1, 116. Auch w. Methoden s. Th. F. Lavine, J. biol. Chem. 169, 477 (1947).

**Sulfone aus Thioäthern** $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_2$ 

s. 1, 117; 2, 542, 558; 3, 502

**Cyclische Sulfone**

105.



Dibenzothiophen mit 30%ig.  $H_2O_2$  in Eisessig 1 Stde. auf 90° erhitzt u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Dibenzothiophen-5-dioxyd. A: 96 %. (H. Gilman u. J. F. Nobis, Am. Soc. 67, 1479 (1945). S. a. E. D. Amstutz u. a., Am. Soc. 69, 1922, 1920, 1925 (1947), die bei  $H_2O_2$ -angreifenden Verbindungen  $CrO_3$  als zuverlässigeres Oxydationsmittel empfehlen).

*Chromsäure* $CrO_3$ 

s. 3, 105

*Kaliumpermanganat* $KMnO_4$ 

s. 1, 492

**Sulfonamide aus Sulfinamiden** $SONH_2 \rightarrow SO_2NH_2$ 

s. 1, 269

*Halogen**Hal***Sulfochloride aus Rhodaniden** $SCN \rightarrow SO_2Cl$ 

s. 1, 118

**Sulfonsäuren aus Disulfiden** $RSSR \rightarrow 2RSO_3H$ 

s. 1, 119

**Sulfonsäuren aus Mercaptanen** $SH \rightarrow SO_3H$ 

s. 1, 120

**Sulfonsäurechloride aus Mercaptanen** $SH \rightarrow SO_2Cl$ 

s. 3, 418

**Austausch****Halogen  $\downarrow$** **OS  $\uparrow\!\!\uparrow$  Hal***Alkalihydroxyd***Methansulfonsäureester** $OH \rightarrow OSO_2CH_3$ 

s. 1, 123

*Organische Basen***Schwefelsäureester** $OH \rightarrow OSO_3H$ 

s. 2, 133

**von Phenolen**

s. 1, 121

**von Steroiden**

s. 1, 122

**Methansulfonsäureester**

s. 1, 123/4

**p-Toluolsulfonsäureester**

s. 1, 125, 233; 2, 134

**Partielle Tosylierung und Ditosylierung**

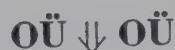
s. 2, 121, 135

**OS ↑ C****Zinkchlorid****Sulfonate aus Aethern**

s. 2, 567

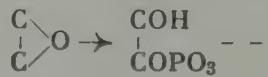
**Chlor****Sulfonsäureamide aus Thioäthern  
über Sulfonsäurechloride**

s. 3, 420

**Herstellung der O—Ü-Bindung****Aufnahme****Anlagerung an  
Sauerstoff und die übrigen Elemente****Trialkylsilylsulfate**

106.

Hexamethyldisiloxan langsam unter Kühlen u. Röhren zu rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die 20%  $\text{SO}_3$  enthält, gegeben → Trimethylsilylsulfat. A: 69%. (L. H. Sommer u. a., Am. Soc. 68, 156 (1946).)

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff****OÜ  $\Downarrow$  OC***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Phosphorsäureester aus Oxidoverbindungen**  
s. 1, 126; 2, 136**Alkoxy- aus Halogensilanen** $\leftarrow$ 107.  $\text{CH}_3\text{SiBr}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br})_3$ Methyltribromsilan u. überschüssiges Aethylenoxyd  $\rightarrow$  Methyltri-2-bromäthoxysilan. A: 87 %. (W. B. s. W. F. Gilliam, R. N. Meals u. R. O. Sauer, Am. Soc. 68, 1161 (1946).)**Austausch****Wasserstoff  $\downarrow$** **OÜ  $\uparrow\downarrow$  H***Trichlorbrommethan* $\text{CCl}_3\text{Br}$ **Phosphorylierung von Oxyverbindungen und Aminen**  
s. 3, 263 $\leftarrow$ **Halogen  $\downarrow$** **OÜ  $\uparrow\downarrow$  Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Alkylorthosilicate aus Siliciumhalogeniden  
und Alkoholen** $\text{Si}(\text{OR})_4$ 108.  $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ SiCl<sub>4</sub> unter Kühlung mit Eis-Kochsalz so schnell wie möglich zu einem kleinen Ueberschuß Methanol gegeben u. sofort destilliert  $\rightarrow$  Methylorthosilicat. A: bis zu 80 %. (D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 73 (1946).)*Dimethylanilin***Dialkylchlorphosphonate**  
s. 2, 137 $\text{PO}(\text{OR})_2\text{Cl}$ *Pyridin* $C_5\text{H}_5\text{N}$ **Phosphorsäureester** $\leftarrow$ 109. Catecholoxychlorphosphin, das aus Pyrocatechol u. POCl<sub>3</sub> entsteht, reagiert in inerten Lösungsmitteln in Ggw. von Pyridin leicht mit Hydroxylgruppen. Durch Einwirkung von W. wird die schützende Catechol-

gruppe abgespalten. Die Trennung u. Reinigung des entstandenen Phosphorsäureesters läßt sich gut durchführen. (W. S. Reich, Nature, 157, 133 (1946).)

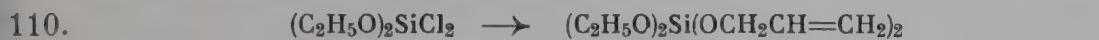
s. a. 2, 315

**bei Peptiden**

**Amine aus Urethanen**

s. 2, 138

**Alkylorthosilicate aus Alkylchlorsilicaten**



In Ggw. von tert. Aminen können die Halogenatome von Alkylchlorsilicaten ausgetauscht werden, ohne daß die ursprünglichen Alkoxy-Gruppen angegriffen werden. — B: Allylalkohol unter Kühlen u. Rühren zu einer Mischung von Diäthyldichlorsilicat u. trockenem Pyridin gegeben → Diäthyl-diallyl-orthosilicat. A: 72–80 %. (W. B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 70 (1946).)

*Magnesium*

*Mg*

**Phosphorsäureester**



s. 2, 139

*Phosphoroxychlorid*

*POCl<sub>3</sub>*

s. 1, 127

**Kohlenstoff ↑**

**OÜ C**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Polymerisation von Alkoxy silanen**



Diäthyl-diäthoxy-monosilan mit 80 %ig. Alk. unter Rühren 10 Stdn. auf 90 ° erwärmt → Octaäthyl-diäthoxy-tetrasilan. A: 80,3 %. — Der Polymerisationsgrad hängt von der verwendeten Wassermenge ab. (W. B. s. K. A. Andrianov, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 633, 639.)

## Herstellung der O—C-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Wasserstoff und Sauerstoff**      OC $\downarrow$  HO

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Allophanate**

OOCNHCONH<sub>2</sub>

s. 2, 140

**Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff**      OC $\downarrow$  HC

*Silberoxyd*

Ag<sub>2</sub>O

**Carbonsäuren aus Aldehyden**

CHO → COOH

112. o- u. p-Oxybenzaldehyde können mit 0,5 Mol Ag<sub>2</sub>O u. Alkali gut zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden. B: Zu einer Lsg. von p-Oxybenzaldehyd u. NaOH in W. bei 50° unter gutem Rühren AgNO<sub>3</sub> in W. gegeben u. 30 Min. ohne Erhitzen weitergerührt → p-Oxybenzoësäure. A: fast 100%. (J. A. Pearl, J. org. Chem. 12, 85 (1947).)

s. a. I, 128/9; 2, 141

*Benzoylperoxyd/Jod*

←

**Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl**

H → OH

s. 2, 173

*Bleitetraacetat*

Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>

**Acetoxyverbindungen aus Kohlenwasserstoffen**

H → OAc

s. 2, 142

**Sek. Alkohole**

s. 1, 130

**Acetoxyketone aus Ketonen**

s. 2, 143

**2-Oxymethylpyrrole aus 2-Methylpyrrolen**

H → OH

s. 1, 159

*Persulfat*

S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>

**Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl**

s. 1, 131

*Selendioxyd*  
s. 2, 144

*SeO<sub>2</sub>*

*Brom*

*Br*

**Aldonsäuren aus Kohlehydraten**  
s. 2, 321

←

*Jod/Benzoylperoxyd*

**Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl**  
s. 2, 173

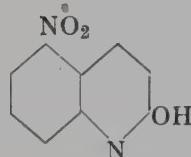
$\text{H} \rightarrow \text{OH}$

*Natriumhypochlorit*

*NaOCl*

**Carbostyrole**

113.



5-Nitrochinolin in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, mit soviel NaOH versetzt, daß das 5-Nitrochinolin noch in Lsg. bleibt, NaOCl-Lsg. zugegeben u. über Nacht stehengelassen → 2-Oxy-5-nitrochinolin. A: 85%. (W. B. s. J. D. Capps u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 60, 2104 (1938), 69, 176 (1947).)

*Natrium-pentacyan-ammin-ferroat*

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$

**o-Nitrosophenole aus Kohlenwasserstoffen**

**Baudisch-Reaktion**

s. 3, 298

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Phenole aus Kohlenwasserstoffen über Amine**

s. 1, 192

**$\alpha$ -Oxyketone aus Ketonen über**

**$\alpha$ -Isonitrosoketone**

s. 2, 145

**$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus Carbonsäuren über**

**$\alpha$ -Halogenkarbonsäuren**

s. 1, 451

**Anlagerung an Sauerstoff**

$\text{OC} \downarrow \text{OO}$

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Peroxyde**

$\text{H} \rightarrow \text{OOH}$

s. 1, 132

**Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff**

OC↓ON

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Oxazole**

s. 2, 316

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff**

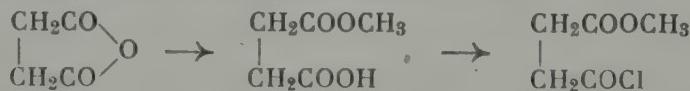
OC↓OC

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Partielle und gemischte Carbonsäurederivate**

114.



Bernsteinsäureanhydrid u. Methanol 35 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, in den folgenden 15—30 Min. öfter umgeschwenkt, bis die Mischung homogen war, u. hierauf noch 25—30 Min. halb in ein Dampfbad eingetaucht → Methylhydrogensuccinat (A: 95—96%) mit  $\text{SOCl}_2$  3 Stdn. auf 30—40° erwärmt →  $\beta$ -Carboxymethoxypropionylchlorid (A: 90—93%). W. B. s. J. Cason, Org. Synth. 25, 19 (1945). Letzte Stufe s. a. W. S. Bishop, Org. Synth. 25, 71 (1945).)

*Alkali***Isocumarinring-Oeffnung**

C

s. 2, 672

*Natronlauge*

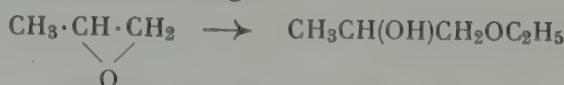
NaOH

**Glykole aus Oxidoverbindungen**

s. 2, 146

**Oxyäther aus Oxidoverbindungen**

115.



Propylenoxyd in Ggw. von NaOH zu Aethylalkohol innerhalb 4 Stdn. bei 76—77° gegeben u. hierauf noch 2 Stdn. gekocht → 1-Aethoxy-2-propanol. A: 81,4%. (Bedingungen, unter denen die isomeren Äther entstehen, u. w. B. s. H. C. Chitwood u. B. T. Freure, Am. Soc. 68, 680 (1946).)

**Oxycarbonsäuren aus Lactonen**

116.



$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolacton in NaOH bis zur Lsg. unter Rückfluß ge-

kocht, im Eisbad abgekühlt u. mit 6-n. HCl versetzt  $\rightarrow$   $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenylbuttersäure. A: ca. 100%. (R. R. Russell u. C. A. VanderWerf, Am. Soc. 69, 11 (1947).)

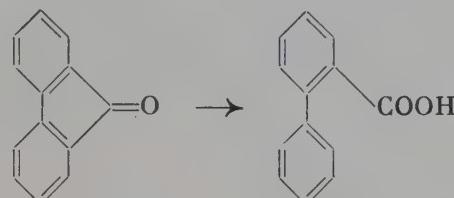
**Kaliumhydroxyd**

KOH

**Fluorenonring-Oeffnung**

C

117.



Eine Lsg. von Fluorenon in Diphenyläther mit einem Ueberschuß von pulverisiertem KOH unter gutem Rühren  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf 180° erhitzt  $\rightarrow$  2-Phenylbenzoësäure. A: 93—96%. (C. D. Gutsche u. W. S. Johnson, Am. Soc. 68, 2239 (1946). Methode s. E. H. Huntress u. M. K. Seikel, Am. Soc. 61, 816, 1066, 1358 (1939).)

**Pyridin**

$C_5H_5N$

**Partielle und gemischte Carbonsäurederivate**

←

s. 2, 147

**Phtalate aus Alkoholen**

←

s. 2, 148

**Calciumchlorid**

$CaCl_2$

**Oxydative Furanring-Oeffnung**

C

s. 2, 149

**Zinkchlorid**

$ZnCl_2$

**Ringöffnung bei O-Heterocyclen**

s. 2, 520

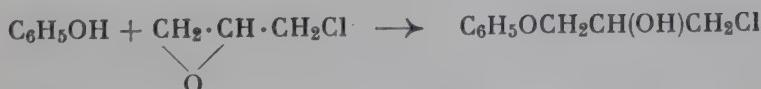
**Borfluorid**

$BF_3$

**Oxyäther aus Oxidoverbindungen**



118.



Epichlorhydrin langsam unter Rühren zu einer eiskalten Lsg. von  $BF_3$  u. Phenol in Bzl. gegeben u. weitere 30 Min. gerührt  $\rightarrow$  1-Phenoxy-3-chlor-2-propanol. A: bis zu 65%. (É. Levas u. H. Lefebvre. C. r. 222, 555 (1946).)

*Aluminumamalgam*

Al.Hg

**Aether aus Chinonen**

←

119.



Zu einer Lsg. von 1,4-Benzochinon in 80%ig. Methanol in der Kälte langsam Al-Amalgam, hierauf 50%ig. KOH gegeben, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, allmählich Dimethylsulfat u. KOH-Lsg. zugesetzt, nochmals 1 Stde. erhitzt u. mit Wasserdampf destilliert → Hydrochinon-dimethyl-äther. (W. B. s. G. B. Marini-Bettolo u. F. S. Trucco, G. 73, 300 (1943).)

*Zinn(IV)-chlorid*SnCl<sub>4</sub>**Acetale aus Oxidoverbindungen**

s. 2, 150

←

*Schwefelsäure*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**Ringöffnung bei O-Heterocyclen**

C

**Glykole aus Oxidoverbindungen**

s. 2, 151

**-Diketone aus Furanen**

s. 1, 133

**Desoxyzucker aus Glucalen**

s. 2, 152

**Verseifung von Kohlehydrathalbacetalen**

s. 1, 134

*Brom/Magnesiumhydroxyd*Br<sub>2</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>**γ-Ketocarbonsäuren aus γ-Lactonen**

120.



Eine heiße wss. Lsg. von MgSO<sub>4</sub> zu einer heißen Lsg. von γ-Phenyl-γ-butyrolacton in wss. NaOH gegeben, unter 10° gekühlt u. innerhalb 2 Stdn. unter Rühren Br<sub>2</sub> zugetropft → β-Benzoylpropionsäure. A: 83%. (R. R. Russell u. C. A. VanderWerf, Am. Soc. 69, 11 (1947). Methode s. J. A. McRae, E. H. Charlesworth u. D. S. Alexander, Can. J. Research 21B, 1 (1943).)

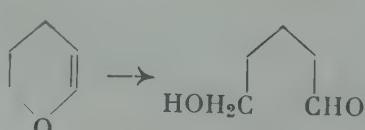
*Salzsäure*

HCl

**Pyranring-Oeffnung**

C

121.



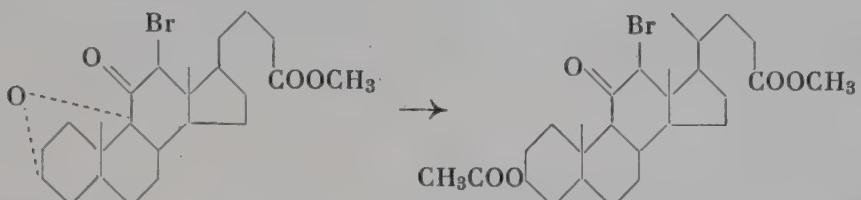
2,3-Dihydropyran in HCl kräftig gerührt, bis die Mischung homogen wird, u. hierauf weitere 20 Min.  $\rightarrow$  5-Oxypentanal. A: 79%. (G. F. Woods u. H. Sanders, Am. Soc. 68, 2111 (1946).)

### Schwefelwasserstoff/Bromwasserstoff

H<sub>2</sub>S/HBr

### Acoxy- aus Oxidoverbindungen

122.



In einem Einschlußrohr mit 3,9-Epoxy-11-keto-12-bromcholansäuremethylester, Chlf. u. Acetanhydrid unter Kühlung mit Trockeneis H<sub>2</sub>S u. HBr kondensiert, zugeschmolzen 17 Stdn. unter Eiskühlung stehengelassen u. unter Nachbehandlung Diazomethan in Ae. u. hierauf mit Acetanhydrid-Pyridin aufgearbeitet  $\rightarrow$  3-( $\alpha$ )-Acetoxy-11-keto-12-bromcholansäuremethylester. A: 64%. — Durch Entfernung des freigesetzten Br<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>S wird die Ausbeute erhöht. (R. B. Turner u. a., J. Biol. Chem. 166, 353 (1946).)

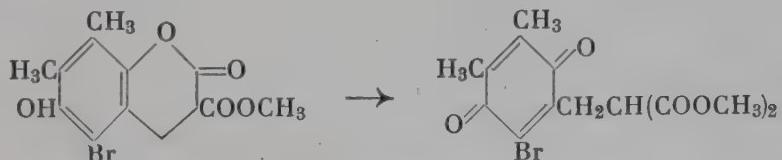
### Eisen(III)-chlorid

FeCl<sub>3</sub>

### Cumarinring-Oeffnung

C

123.



3-Carbomethoxy-3,4-dihydro-5-brom-6-oxy-7,8-dimethylcumarin mit FeCl<sub>3</sub> in Methanol in Ggw. von HCl 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  2-(2,2-Dicarbomethoxyethyl)-3-brom-5,6-dimethylbenzoquinon. A: 89%. (L. I. Smith u. P. F. Wiley, Am. Soc. 68, 887 (1946).)

### Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff

OC  $\downarrow$  NC

#### Ohne Hilfsstoffe

o. H.

#### Urethane aus Alkoholen

OH  $\rightarrow$  OCONHR

124.



symm.-Dipiperidino-isopropylalkohol u. Phenylisocyanat 30 Min. in Eis u. 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  symm.-Dipiperidino-isopropylphenylurethan. A: 87%. (Yao-Tseng Huang, Ming-Cheng Lu u. I. Chang, Brit. J. Pharmacol. 1, 273 (1946).)

**Thiocarbaminsäureester aus Rhodaniden**  
s. 2, 153



**Pyridin**



**Urethane aus Alkoholen**



125. 3,5-Methylengluco-gulo-heptitol u. Phenylisocyanat in Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Pentaphenylcarbamyl-3,5-methylen-gluco-gulo-heptitol. A: 78%. (R. M. Hann, A. T. Ness u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 1769 (1946).)

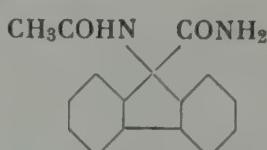
**Wasserstoffperoxyd**



**Carbonsäureamide aus Nitrilen**



126.



9-Acetamido-9-cyanfluoren, 30% ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. soviel Aceton, wie zur homogenen Lsg. nötig ist, mit 10% ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. 4 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → 9-Acetamido-9-carbamylfluoren. A: 68,5%. (G. H. Harris, B. R. Harriman u. K. W. Wheeler, Am. Soc. 68, 846 (1946).)

s. a. 1, 135; vgl. 3, 274

**Chinazolinring aus Isatinring**

s. 1, 293

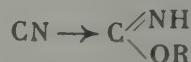


**Salzsäure**



**Iminoester aus Nitrilen**

s. 2, 154—6



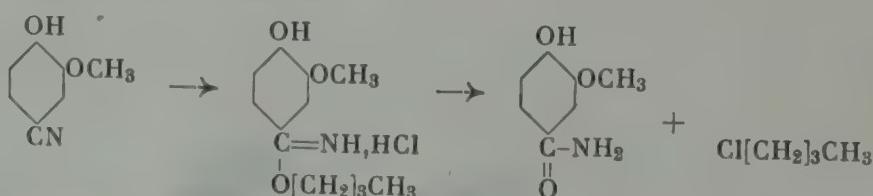
**Über Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Carbonsäureamide aus Nitrilen  
über Iminoester-hydrochloride**



127.



Da Vanillinsäureamid auch mit schwach alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach McMaster u. a., J. Indian Chem. Soc. 12, 652 (1935) nicht aus dem Nitril erhalten werden konnte, wurde es auf einem Umweg dargestellt: Vanillonitril in wasserfreiem Ae. u. abs. n-Butanol unter Eis-Salz-Kühlung mit trockenem HCl gesättigt u. 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → Vanillinsäure-imino-n-butylester-hydrochlorid (A:

83%) unter N<sub>2</sub> bei 140—170° erhitzt, bis die Blasenbildung aufhörte → Vanillinsäureamid (A: 95%). D. M. Ritter, Am. Soc. 68, 2738 (1946).)

## Anlagerung an Kohlenstoff

OC ↓ CC

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Organoquecksilberverbindungen**

←

s. UC ↓ CC

**Xanthene**

○

s. 2, 636

**Natrium**

*Na*

**Aether aus Aethylenderivaten**

C : C → CHC(OR)

128.



Prim., sek., verzweigte u. ungesättigte Alkohole können zufriedenstellend an Acrylsäureester unter Bildung von β-Alkoxypropionsäureestern angelagert werden. Mit wachsendem Mol-Gewicht des Alkohols wird die Addition schwieriger. Mit Al-Alkoholaten, konz. wss. NaOH oder Trimethylbenzylammonium-hydroxyd als Katalysator tritt keine Reaktion ein. — Verfahren: Na, im betreffenden Alkohol gelöst, wurde zu einer Lsg. des Acrylsäureesters im restlichen Alkohol unter Röhren u. unterhalb 40° gegeben, ½—2 Stdn. unter Rückfluß gekocht oder über Nacht stehengelassen. — Längeres Erhitzen führt zur Polymerisation des Acrylsäureesters. — B: Acrylsäuremethylester u. Methylalkohol → β-Methoxypropionsäuremethylester. A: 86—91%. (W. B. s. C. E. Rehberg, M. B. Dixon u. C. H. Fisher, Am. Soc. 68, 544 (1946).)

**β-Cyanäthyläther aus Phenolen und Vinylcyanid**

s. 2, 157

**Polyäther**

←

s. 3, 500

**Alkali**

←

**Aether aus Aethylenderivaten**

C : C → CHC(OR)

**β-Alkoxy-propionitrile**

s. 2, 158

*NaOH*

**Natronlauge**

**Dicarbonsäuren aus β-Ketocarbonsäuren**

←

s. 2, 159

*Kalilauge*

KOH

**Dicarbonsäuren und Ringketone aus  
β-Ketocarbonsäuren**

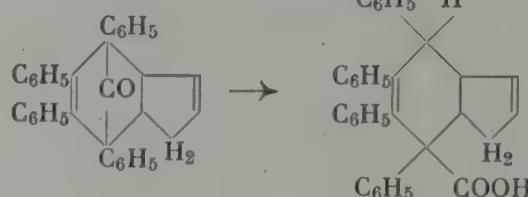
s. 2, 160

*Alkalialkoholat*

← C

**Carbonsäuren aus Endocarbonylverbindungen**

129.



4,5,6,7-Tetraphenyl-4,7-endocarbonyl-tetrahydroinden mit alkoh. Alkali 20 Min. bis zur Lsg. behandelt → 7-Carboxy-4,5,6,7-tetraphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydroinden. A: 82%. (W. B. s. C. F. H. Allen, J. E. Jones u. J. A. Van Allan, Am. Soc. 68, 708 (1946).)

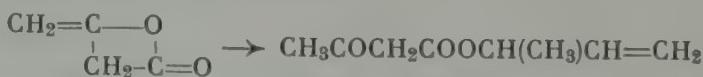
*Natrium/Alkohol*

NaOR

**Acetessigsäureester aus Diketen**

←

130.



Diketen mit einer Lsg. von Na in Methylvinylcarbinol 32 Stdn. bei 0—5° umgesetzt → Methylvinylcarbinylacetacetat (Ausg. f. 758). A: 89%. (W. B. s. W. Kimel u. A. C. Cope, Am. Soc. 65, 1992 (1943).)

*Kaliumhydroxyd in Alk.****α,β*-Aethylenäther aus Acetylenderivaten**

C : C → CH : C(OR)

131.



o-Chlorphenylbenzoylacetylen mit KOH in Methanol 5 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → β-Methoxy-o-chlorbenzalacetophenon. A: ca. 100%. (C. L. Bickel, Am. Soc. 69, 73 (1947).)

*Silberbenzoat/Jod*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOAg/J**Glykole aus Aethylenderivaten**

C : C → C(OH)C(OH)

*Quecksilberverbindungen*Hg<sup>++</sup>**Ketone aus Acetylenderivaten**C : C → COCH<sub>2</sub>

s. 1, 136/7; 2, 161/2

**Diketone und Furane aus Acetylenalkoholen** $\leftarrow$ 

s. 2, 163

 **$\alpha,\beta$ -Aethylenäther aus Acetylenderivaten** $C : C \rightarrow CH : C(OR)$ 

s. 1, 138

 **$\alpha$ -Alkoxyhalogenide aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C(OR)CHal$ 

s. 3, 425

**Zinkchlorid** $ZnCl_2$ **Cumaran- und Chroman-derivate****aus 2-wert. Phenolen** $\circ$ 

s. 1, 698

**Tokopherol-Synthese**

s. 2, 739

**Bleitetraacetat** $Pb(CH_3COO)_4$ **Ketone aus Aethylenderivaten** $CH : CH \rightarrow COCH_2$ 

s. 1, 139

**Benzoylperoxyd/Jod****Glykolbenzoate aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C(OBz)C(OBz)$ 

s. 2, 173

**Benzopersäure** $C_6H_5COO_2H$ **Glykole aus Aethylenderivaten****über Oxidoverbindungen** $C : C \rightarrow C(OH)C(OH)$ 

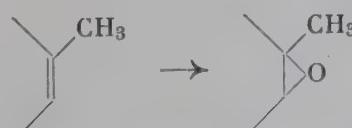
s. 2, 164

**Lactone aus Ketonen** $C$ **Ringöffnung**

s. 1, 140

**Phtalpersäure****Oxidoverbindungen aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C \cdot C$   


s. 2, 165/6

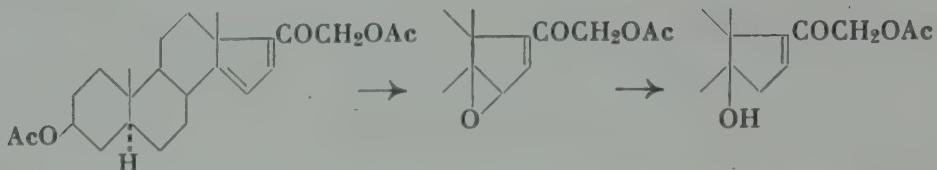
**14-Oxysteroide**

132.

Caryophyllen mit  $V_2O_5$ , das mit  $H_2O_2$  in die Persäure übergeführt worden ist, in Aceton innerhalb 5 Stdn. unter Kühlung, unterhalb 35°, mit 30%ig.  $H_2O_2$  versetzt → Caryophylloxyd. A: 80—85%. (W. Treibs, Chem. B., 80, 56 (1947). Methode s. B. 72, 7, 1194 (1939); Ang. Ch. 52, 698 (1939).)

*Vanadinpentoxyd* $V_2O_5$ 

133.



1,1 g  $\Delta^{14,16}\text{-}3\beta,21\text{-Diacetoxy-20-oxo-5-allo-pregnadien}$  in abs. Chlf. mit äther. Phtalmonopersäure 40 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 760 mg  $\Delta^{16}\text{-}3\beta,21\text{-Diacetoxy-14,15\beta-oxido-20-oxo-5-allo-pregnen}$ , davon 200 mg in Alk. mit 2,5%ig. vorhydriertem Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator 50 Min. bis zum Stillstand der H<sub>2</sub>-Aufnahme hydriert → 120 mg  $3\beta,21\text{-Diacetoxy-14-oxy-20-oxo-17-iso-5,14-diallo-pregnane}$ . – Phtalmonopersäure wurde der Benzopersäure vorgezogen, da evtl. beigemischtes  $\Delta^{16}\text{-}3\beta,21\text{-Diacetoxy-20-oxo-5-allo-pregnen}$  mit ihr nicht reagiert u. sich nach der Oxydation besser entfernen lässt. – Hydrierung mit Pt verläuft zu energisch u. entfernt auch die Hydroxylgruppe. (P. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heußer u. E. Angliker, Helv. 30, 395 (1947). W. B. s. Helv. 30, 385 (1947).)

*Bromacetamid***Bromhydrine aus Aethylenderivaten** $C:C \rightarrow C(OH)CBr$ 

s. 1, 405

*Ozon* $O_3$ **Ozonide aus Aethylenderivaten**

←

s. 2, 167

**Oxoverbindungen**

s. 1, 141/2

**Carbonsäuren**

s. 1, 143

**Oxydative Ringöffnung**

C

**Isocyclen**

s. 2, 169

**Indole**

s. 2, 168

*Wasserstoffperoxyd* $H_2O_2$ **Oxidoverbindungen aus Aethylenderivaten** $C:C \rightarrow C \cdot C$ 

s. 2, 166

O

**Ketone aus Aethylenderivaten** $CH:CH \rightarrow COCH_2$ 

s. 2, 170

**Glykole aus Aethylenderivaten**  
s. 1, 145; 2, 171



**Flavone**  
s. 1, 245

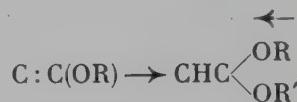


**Isatinring-Oeffnung**  
s. 1, 281



**Säuren, Metallchloride**

**Acetale aus Vinyläthern und Alkoholen**



134.



Durch Erwärmen von Vinyläthern auf im allgemeinen mit Alkoholen niedere Temp., die  $50^\circ$  nicht übersteigt, u. in Ggw. einer Spur von Säuren, wie z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder Metallchloriden, kann man Acetale mit Ausbeuten von 60—90% erhalten. — B: Butylvinyläther u. Linalool  $\rightarrow$  Butyl-linalylacetal. (W. B. s. M. F. Schostakovski u. N. A. Gerschtein, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 937 (1946).)

**Schwefelsäure**



**Ketone aus Acetylenderivaten**



135.



$\alpha$ -Chlorphenylbenzoylacetylen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemp. 48 Std. stehengelassen  $\rightarrow$   $\alpha$ -Chlordibenzoylmethan. A: ca. 100%. (C. L. Bickel, Am. Soc. 69, 73 (1947).)

s. a. 2, 818

**Oxynitroverbindungen aus Aethylenderivaten**



s. 2, 332

**Thionylchlorid**



**Ketone aus Aethylenderivaten**



s. 1, 144

**Kaliumpermanganat**



**Glykole aus Aethylenderivaten**



**Stereoisomere**

s. 1, 145

**Jod/Silberbenzoat**



s. 1, 146

*Jod/Benzoylperoxyd***Glykolbenzoate aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C(OBz)C(OBz)$ **Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl** $H \rightarrow OH$ 

s. 2, 173

*Alkylhypochlorit* $ROCl$ **Chlorhydrine aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C(OH)CCl$ 

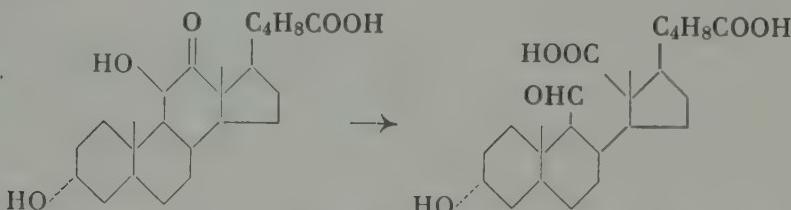
s. 2, 488

*Kaliumhypojodit* $KOJ$ **Oxydative Ringöffnung** $C$ 

s. 2, 174/5

*Perjodsäure* $JO_4^-$ 

136.



$3(\alpha),11$ -Dioxy-12-ketocholansäure in Alk. mit wss. NaOH,  $NaHCO_3$  u. hierauf langsam unter Umschwenken mit einer wss. Lsg. von  $H_5JO_6$  u.  $NaHCO_3$  versetzt, über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen u. hierauf auf  $45^\circ$  erwärmt, bis sich 97%  $H_5JO_6$  umgesetzt hatten  $\rightarrow$   $3(\alpha)$ -Oxy-11 || 12-cholan-11-aldehyd-12,24-dicarbonsäure. A: 70%. (N. G. Brink u. E. S. Wallis, J. biol. Chem. 162, 667 (1946).)

*Eisen(III)-chlorid* $FeCl_3$ **Oxydative Verdopplung des Molekülgerüsts** $2 R \rightarrow R \cdot R$ 

s. 2, 176

*Osmiumtetroxyd* $OsO_4$ **Glykole aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C(OH)C(OH)$ 

s. 1, 147-9; 2, 177/8

*Ueber Zwischenprodukte* $\ddot{u}. Z.$ **Ketone aus Aethylenderivaten** $CH : CH \rightarrow COCH_3$ 

s. 2, 179

## Umlagerung

### Typus Wasserstoff/Sauerstoff

OC $\cap$  HO

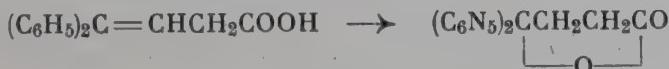
*Schwefelsäure*

$H_2SO_4$

### Lactone aus Aethylencarbonsäuren

←

137.



$\gamma,\gamma$ -Diphenylvinylessigsäure in konz.  $H_2SO_4$  15 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$   $\gamma,\gamma$ -Diphenylbutyrolacton. A: 95%. — Die Umlagerung ist reversibel. (W. S. Johnson, J. W. Petersen u. W. P. Schneider, Am. Soc. 69, 74 (1947).)

### Typus Wasserstoff/Kohlenstoff

OC $\cap$  HC

*Natronlauge*

$NaOH$

### Flavanone aus Chalkonen

○

s. 1, 150

*Kalilauge*

$KOH$

### Abbau von Ketonen um 2 C-Atome

←

s. 2, 494

*Silberoxyd*

$Ag_2O$

### Synthesen mit Diazomethan

←

s. CC  $\uparrow$  Hal o. H.

*Silbernitrat*

$AgNO_3$

### Arndt-Eistertscher Säureaufbau

$COCHN_2 \rightarrow CH_2COOH$

s. 2, 216

*Aluminumsilikat*

←

### Ketone aus 1,2 Glykolen

$CH(OH)CH(OH) \rightarrow CH_2CO \cdot$

138.



Butandiol-2,3 bei 225° über einen Morden-Bentonit (Al-Silikat)-Katalysator (Darst. s. Original) geleitet  $\rightarrow$  Butanon-2. A: 86%. (A. N. Bourne u. R. V. V. Nicholls, Can. J. Research 25B, 80 (1947).)

*Schwefel*

S

**Willgerodt- und Kindler-Reaktion**

←

139.



Es wurde gefunden, daß die Verwendung von konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Schwefel u. Pyridin bessere Ausbeuten gibt als das ursprüngliche Reagens Ammoniumpolysulfid. In Verbindung mit letzterem verbessern Thiosulfat u. Ammoniumsulfit die Ausbeute. Außer Ketonen, auch rein aliphat., geben Acetylene u. Olefine unter den Bedingungen der Willgerodt-Reaktion Carbonsäureamide, unter denen der Kindler-Reaktion Thioamide. Tert. Carbinole geben ebenfalls Carbonsäureamide. — B: 2-Acetylphenanthren → 2-Phenanthrenacetamid. A: 82%. — 1-Phenylpropin →  $\beta$ -Phenylpropionamid. A: 90%. (W. B. s. M. Carmack, DeLos F. DeTar u. D. B. Pattison, Am. Soc. 68, 2025, 2029, 2033 (1946). S. a. J. A. King u. F. H. McMillan, Am. Soc. 68, 2335 (1946).)

*Ammoniumpolysulfid* $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ **Carbonsäureamide und Carbonsäuren aus Methylketonen****Willgerodt-Umlagerung**

s. 1, 151/2; 2, 180/a

*Salzsäure (Mineralsäure)*

HCl

**Flavanone aus Chalkonen**

○

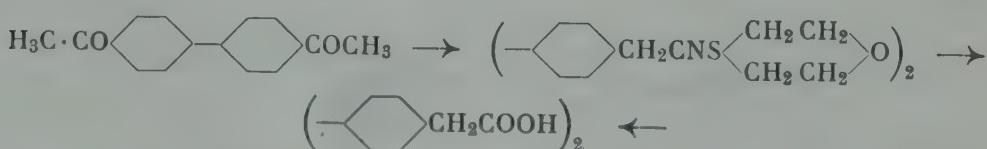
2'-Oxychalkone geben in verd. Essigsäure, die etwas Mineralsäure enthält, mit guten Ausbeuten — bis zu maximal 65% — u. innerhalb 5 Stdn. Flavanone. (T. Oyamada, J. Chem. Soc. Japan, 64, 864 (1943).) s. a. 1, 552/3

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Carbonsäuren aus Methylketonen****über Thioamide****Willgerodt-Kindler-Reaktion**

141.



Die Morpholin-Schwefel-Modifikation der Willgerodt-Reaktion wurde zur Synthese von Halogen-, Oxy-, Amino- u. Carboxy-arylessigsäuren benutzt. Auch Pyridyl- u. Chinolyl-methylketone gaben die Reaktion. während  $\alpha$ -Thienyl-methylketon nur teerige Produkte lieferte. — B: p,p'-Diacetyl biphenyl, S u. Morpholin 8—10 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 4,4'-Biphenylenbis-(1-thioacetylmorpholin) (A: 88,5%) mit

NaOH in W.-Alk. ca. 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4,4-Biphenyldiessigsäure (A: 86%). W. B. s. E. Schwenk u. D. Papa, J. org. Chem. 11, 798 (1946). S. a. R. L. Malan u. P. M. Dean, Am. Soc. 69, 1797 (1947).)

s. a. 2, 181

## Typus Sauerstoff/Stickstoff

OC $\cap$  ON

*Ohne Hilfsstoffe* o.H.

Subst. Asparaginsäuren aus ar. Oximen  
und Maleinsäureanhydrid



s. 1, 153

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO

**Isatogene** ○

s. 2, 335

**Nickel** Ni

**Carbonsäureamide aus Aldoximen** CH : NOH  $\rightarrow$  CONH<sub>2</sub>

142. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH:NOH  $\rightarrow$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>

Tetrahydrocitraloxim mit Raney-Ni unter Röhren 2 Stdn. auf 110 bis 120° erhitzt  $\rightarrow$  Tetrahydrogeranamid. A: 70%. (W. B. s. A. G. Caldwell u. E. R. H. Jones, Soc. 1946, 599.)

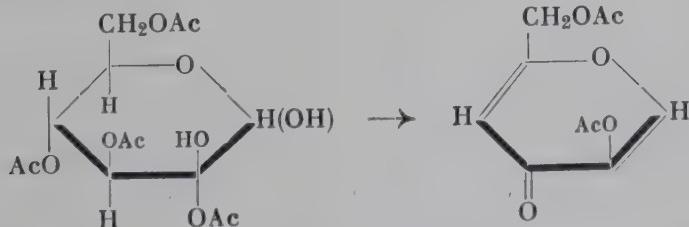
## Typus Sauerstoff/Kohlenstoff

OC $\cap$  OC

**Pyridin** C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

**Pyrone aus Osonen**  $\leftarrow$

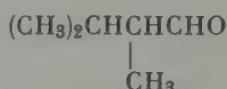
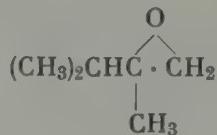
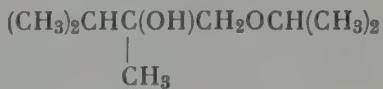
143.



2,3,4,6-Tetraacetyl-glucoson-hydrat mit Pyridin-Acetanhydrid geschüttelt u. hierauf 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  5-Acetoxy-2-acetoxymethyl-pyron-(4). A: 80%. (M. Stacey u. L. M. Turton, Soc. 1946, 661.)

*Salzsäure**HCl***Aldehyde aus 1,2-Glykolmonoäthern  
und Oxidoverbindungen**

144.



1-Isopropoxy-2,3-dimethylbutanol-2

2-Methyl-1,2-butylenoxyd

mit 10 %ig. HCl 4—5 Stdn. unter Rückfluß gekocht  
→ 2,3-Dimethylbutanal.

A: 74 %.

A: 61 %.

(R. A. Barnes u. W. M. Budde, Am. Soc. 68, 2339 (1946).)

**Dihydrofurane aus Epoxyden**

s. 2, 182

←

**Typus Stickstoff/Kohlenstoff** $\text{OC} \cap \text{NC}$ *Salzsäure**HCl***O-Acyli- aus N-Acylderivaten** $\text{NAC} \rightarrow \text{OAC}$ 

s. 1, 154; s. a. A. P. Phillips u. R. Baltzly, Am. Soc. 69, 200, (1947).

**Typus Kohlenstoff** $\text{OC} \cap \text{CC}$ *Pyridin* $C_5H_5N$ **Oxidoverbindungen aus Peroxyden**

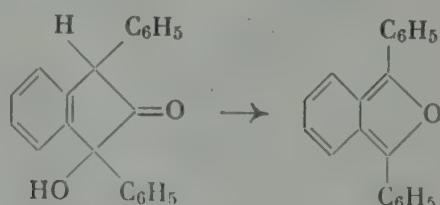
←

s. 2, 183

*Sauerstoff* $O_2$ **Furane aus Cyclopentanonen**

←

145.



1,3-Diphenyl-1-oxy-2-indanon in alkoh. KOH mit Luft oder Sauerstoff → 1,3-Diphenyisobenzofuran. A: 80%. (C. Dufraisse u. S. Ecary, C. r. 223, 1143 (1946).)

*Schwefelsäure*

$H_2SO_4$

**Tetrahydrofuran**

○

s. 2, 184

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Allylumlagerung**

←

s. 2, 626

## Austausch

**Wasserstoff**

OC $\uparrow\downarrow$  H

*Elektrolyse*

↖

**Chinone aus ar. Kohlenwasserstoffen**

←

146. Benzol in 2%ig.  $Na_2SO_4$  mit 1 g Na-Aacetat als Anolyt u. 5%ig.  $H_2SO_4$  als Katholyt mit 3 A/sq.dm. u. 5,5 V bei 15,2° elektrolysiert → Chinon. A: 75,8%. (Yutaka Isomura, J. Chem. Soc. Japan 62, 1167 (1941).)

*Fehlingsche Lösung*

←

**Benzile aus Benzoinen**

$CH(OH)CO \rightarrow COCO$

s. 1, 156

*Silberoxyd*

$Ag_2O$

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$CH_2OH \rightarrow COOH$

147. Vanillylalkohol mit frisch dargestelltem  $Ag_2O$  u. NaOH in W. mehrere Min. bei 75° umgesetzt → Vanillinsäure. A: 93%. (I. A. Pearl, Am. Soc. 68, 429 (1946).)

*Bleitetraacetat*

$Pb(CH_3COO)_4$

**2-Oxymethyl- u. 2-Formylpyrrole  
aus 2-Methylpyrrolen**

$CH_3 \begin{cases} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CHO \end{cases}$

s. 1, 159.

*Distickstofftetroxyd*

$N_2O_4$

**Uronsäuren aus Glykosiden**

←

148. Durch Oxydation mit  $N_2O_4$  lassen sich endständige Alkoholgruppen von Kohlehydraten oxydieren, ohne daß eine etwaige Glykosidbin-

dung angegriffen wird. — B: Trockenes Methylgalaktosid mit  $N_2O_4$ , das über  $P_2O_5$  getrocknet u. im  $O_2$ -Strom oxydiert worden war, 48 Stdn. bei  $0^\circ$  im Autoklaven stehengelassen, hierauf, ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluß, im Vakuum von Stickoxyden befreit, in W. unter Zusatz von etwas Harnstoff gelöst, filtriert u. bei  $40^\circ$  unter kräftigem Rühren mit einer Suspension von  $CaCO_3$  behandelt  $\rightarrow$  Ca-Galakturonat. A: 75—84%. (K. Maurer u. G. Drefahl, Chem. B. 80, 94 (1947).)

*Salpetersäure*

$HNO_3$

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$CH_2OH \rightarrow COOH$

s. 2, 185

*Schwefel*

S

**Aminoaldehyde aus Nitrokohlenwasserstoffen**

$\leftarrow$

s. 1, 162

*Ammoniumpolysulfid*

$(NH_4)_2S_x$

**Carbonsäureamide aus Mercaptanen**

$CH_2SH \rightarrow CONH_2$

s. 3, 394

*Thionylchlorid*

$SOCl_2$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen,  
gleichzeitig Carbonsäurechloride aus  
Carbonsäuren**

$\leftarrow$

s. 2, 519

*Selendioxyd*

$SeO_2$

**Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_3 \rightarrow CHO$

**Die Verwendung von Selendioxyd  
bei der Darstellung von  
Chinolinaldehyden**

s. 1, 163

**Ketone aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_2 \rightarrow CO$

s. 1, 164; 2, 186

*Chromoxyd-Kobalthydrat-Calciumcarbonat*

$\leftarrow$

**Ketone aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_2 \rightarrow CO$

149.



In p-Aethylphenylacetat, das 5% einer 1 : 1 : 8-Mischung von Chromoxyd-Cobalthydrat-Calciumcarbonat enthält, bei  $140$ — $145^\circ$  15 Stdn. Sauerstoff eingeblasen u. das Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit Acetan-

hydrid-Natriumacetat unter Rückfluß gekocht → p-Acetylphenylacetat. Umsatz: 24%. A: 79%. (W. S. Emerson u. a., Am. Soc. 68, 1665 (1946).)

**Chromsäure**

$\text{CrO}_3$

**Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen**  
s. 1, 166

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CHO}$

**Ueber Aldehydacetate**

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}(\text{OOCCH}_3)_2 \rightarrow \text{CHO}$

150.



o-Nitrotoluol in Eisessig, Acetanhydrid u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb 10° mit  $\text{CrO}_3$  unter Röhren innerhalb 2 Stdn. versetzt u. noch 5 Stdn. weitergerührt → o-Nitrobenzalacetat (A: 23—24%) in wss.-alkoh. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suspendiert u. unter Röhren u. Rückfluß 45 Min. gekocht → o-Nitrobenzaldehyd (A: ca. 74%). (S. M. Tsang, E. H. Wood u. J. R. Johnson, Org. Synth. 24, 75 (1944).)

**Ketone aus Kohlenwasserstoffen**

$\text{CH}_2 \rightarrow \text{CO}$

s. 2, 187

**Chinone aus Kohlenwasserstoffen**

←

151.



Zu Acenaphthen in sd. Eisessig innerhalb 15—30 Min. unter Röhren grob pulverisiertes  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  so gegeben, daß das Sieden nicht zu heftig wird, 15 Min. unter Rückfluß gekocht, heißes W. zugesetzt, filtriert, mit W. gewaschen, den Filterrückstand mit 10%ig. wss. Na-Carbonat-Lsg. versetzt, 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt u. heiß filtriert, um das als Nebenprodukt entstandene Naphtalsäureanhydrid zu entfernen, den Filterrückstand mit 40%ig.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. 45 Min., nach Zusatz von W. noch 10 Min. unter Rückfluß gekocht, filtriert u. das kochende Filtrat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorsichtig angesäuert → Acenaphthenechinon. A: 42—60%. (C. S. Maxwell u. C. F. H. Allen, Org. Synth. 24, 1 (1944).)

**Filmreaktor**

s. 1, 168

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$

s. 1, 169

**gleichzeitig Nitro- aus  
Nitrosoverbindungen**

s. 3, 96

*a, β-ungesättigte γ-Lactone aus  
Dihydrofuranen*  
s. 2, 188



*Mangandioxyd*

$MnO_2$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_3 \rightarrow COOH$

152. 2,4-Dichlortoluol in 58%ig.  $H_2SO_4$  unter kräftigem Rühren bei 80° innerhalb 16—19 Stdn. mit  $MnO_2$  u. konz.  $H_2SO_4$  versetzt → 2,4-Dichlorbenzoësäure. A: 80—88%. W. B. s. J. K. Feldman u. a., J. Gen. Chem. (UdSSR.) 15, 962 (1945).)

*Kaliumpermanganat*

$KMnO_4$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**  
s. 1, 170/1

$CH_3 \rightarrow COOH$

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$CH_2OH \rightarrow COOH$

153. Eine Suspension von 2-Benzoylamino-2-methyl-n-propanol unter kräftigem Rühren mit  $KMnO_4$  so versetzt, daß die Temp. nicht über 40° steigt. u. weitergerührt, bis die Mischung sich auf Zimmertemp. abgekühlt hat → α-Benzoylamino-isobuttersäure. A: 91—93%. —  $KMnO_4$  erwies sich anderen Oxydationsmitteln wie z. B.  $PbO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $NH_4$ -Persulfat oder  $HNO_3$  überlegen. (W. B. s. J. H. Billman u. E. E. Parker, Am. Soc. 66, 538 (1944). S.a. H. J. Klosterman u. E. P. Painter, Am. Soc. 69, 1674 (1947).)

**Uronsäuren aus Glykosiden**



s. 2, 189

**Carbonsäureamide aus Aminen**

$CH_2NR_2 \rightarrow CONR_2$

s. 2, 190

*Chlor*

$Cl_2$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**  
s. 1, 172

$CH_3 \rightarrow COOH$

*Eisen(III)-sulfat*

$Fe_2(SO_4)_3$

**Chinone aus Phenolen über Aminophenole**  
s. 1, 173



*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Synthesen nach Kröhnke**  
s. 1, 197—9



**Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen  
über Halogenide**

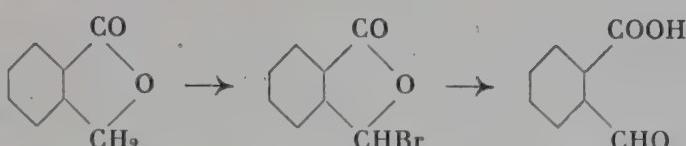
$CH_3 \rightarrow CHO$

s. 1, 410

**o-Aldehydocarbonsäuren aus Phtaliden  
über 2-Halogenphtalide**

←

154.



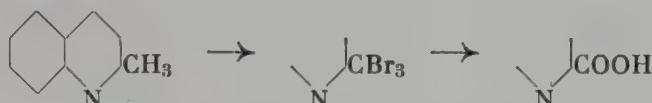
In Phtalid bei 135—150° innerhalb 10—13 Stdn. Br<sub>2</sub> mit Hilfe eines CO<sub>2</sub>-Stromes geleitet → 2-Bromphtalid (A: 82—95%) mit W. unter Rühren ca. 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Phtalidschicht verschwunden ist → Phtaldehydsäure (A: 78—85%). (R. L. Shiner u. F. J. Wolf, Org. Synth. 23, 74 (1943).)

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

**über Trihalogenide**

CH<sub>3</sub> → COOH

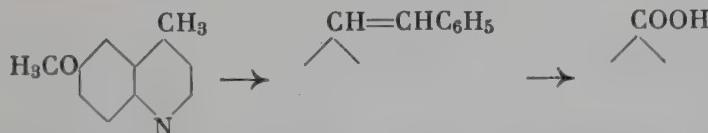
155.



Zu einer Mischung von wasserfreiem Na-Acetat u. 229 g Chinaldin in Eisessig bei 70—75° innerhalb 20 Min. eine Lsg. von Br<sub>2</sub> in Eisessig gegeben, 1 Stde. auf 90—95° erhitzt u. über Nacht stehen gelassen → α-Tribromchinaldin (A: ca. 80%) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 10) bei 115—125° Badtemp. 10 Stdn. gerührt → Chinaldinsäure (A: 90—98%). K. N. Campbell, C. H. Helbing u. J. F. Kerwin, Am. Soc. 68, 1840 (1946).)

**über Styrylderivate**

156.



20 g 6-Methoxylepidin (Darst. s. 86) mit Benzaldehyd u. geschmolzenem ZnCl<sub>2</sub> ca. 5 Stdn. im Oelbad auf 185—190° erhitzt, bis kein W. mehr überdestillierte → 27,2 g rohes 6-Methoxy-4-styrylchinoxalin mit KMnO<sub>4</sub> in 50%ig. Pyridin oder besser Aceton → Chininsäure (A: 70—85%). (K. N. Campbell u. a., J. org. Chem. 11, 803 (1946). S. a. Am. Soc. 68, 1840 (1946).)

**Sauerstoff ↓**

**OC ≡ O**

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**β-Halogenacetale aus α,β-Aethylenaldehyden**  
s. 2, 483

←

**Acetylierung**  
s. 1, 174; 2, 191

OH  $\rightarrow$  OAc

**Partielle Acetylierung**  
s. 2, 192

**Cumarin-Synthese**  
s. 2, 635

○

Natrium

Na

**Chromone**

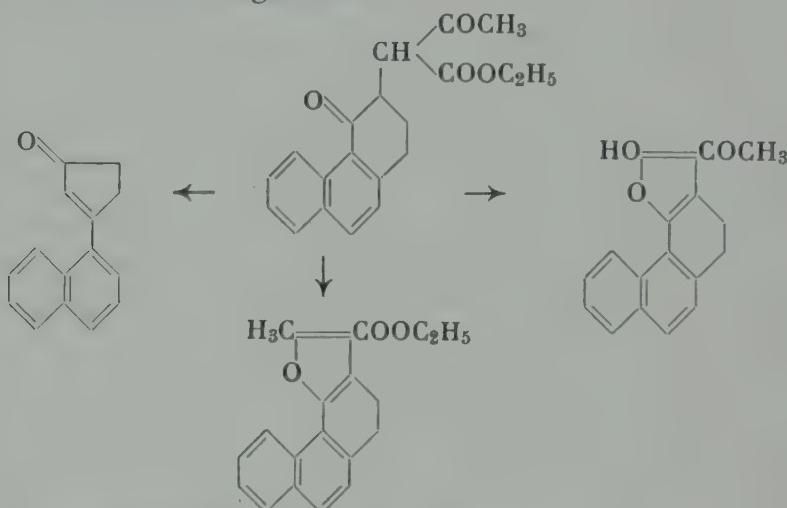
s. 1, 546; 2, 642

Natrium/Alkohol

NaOR

**Cyclopenten- und Furanringschluß**

157.



4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren-3-acetessigsäure-äthylester

mit KOH in abgekochtem, CO<sub>2</sub>-freiem W. u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre 8 Stdn. gekocht, wobei die KOH-Konzentration allmählich auf 2,5% erhöht wurde  $\rightarrow \Delta^{4,3'-2'}$ -Keto-1,2-dihydro-3,4-cyclopenteno-phenanthren. A: 74%.

(W. B. s. A. R. Wilds, W. J. Close u. J. A. Johnson jr., Am. Soc. 68, 83, 86, 89 (1946).)

in abs. Alk. mit trockenem HCl behandelt u. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Methyl-4,5-dihydrophenanthro[4,3-b]furan-3-carbonsäure-äthylester.  
A: 96%.

mit Na in Alk.-Bzl. 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  3-Acetyl-2-oxy-4,5-dihydrophenanthro[4,3-b]furan. (Ausg. f. 89.)  
A: 86%.

**Michael-Reaktion**  
s. 2, 613/4

←

*Natriumacetat* $Na(CH_3COO)$ **Acetylierung** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

158. 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren mit Acetanhydrid u. geschmolzenem Na-Aacetat 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  7-Acetoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: ca. 100%. (H. R. Mighton u. R. C. Elderfield, J. org. Chem. 11, 247 (1946).)

s. a. 2, 193

*Kaliumcarbonat* $K_2CO_3$ **Tetrahydrofuran** $\bigcirc$ 

s. 2, 594

*Triäthylamin* $(C_2H_5)_3N$ **Flavonolsynthese**

s. 2, 656

*Pyridin* $C_5H_5N$ **Acetylierung** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

s. 2, 194/5

**Acetylierung von Kohlehydraten**

s. 1, 176; 2, 196

**Acetylierung von Cholinen**

s. 2, 197

**Propionate**

s. 2, 198

**Tritylierung bei gleichzeitiger****Acetylierung**

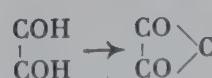
s. 2, 250; 3, 212

**Carbonsäureanhydride aus Carbonsäuren** $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{OC}$ 

s. 2, 295

*Kupfersulfat* $Cu_2SO_4$ **Isopropylidenderivate**

s. 1, 175; 2, 199

**Borsäureester** $\text{B}(\text{OR})_3$ 

159. Borsäure u. Aethylchlorhydrin 4—5 Stdn. unter einem Soxhlet-Apparat mit wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  4—5 Stdn. bei 170—200° gekocht  $\rightarrow$  Tri-(2-chloräthyl)-orthoborat. A: 90%. (W. B. s. W. J. Jones u. a., Soc. 1946, 824, 820, 823.)

**Zinkchlorid** $ZnCl_2$ **Acetylierung** $OH \rightarrow OAc$ 

s. 1, 180; 2, 102

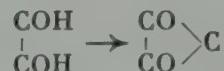
**tert. Alkohole**

160.

tert.-Butylalkohol mit Acetanhydrid in Ggw. von  $ZnCl_2$  langsam zum Sieden erhitzt u. hierauf 2 Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  tert.-Butylacetat. A: 53—60 %. (R. H. Baker u. F. G. Bordwell, Org. Synth. 24, 18 (1944).)

**Acetale**

s. 2, 200

**Furanringschluß** $\circ$ 

s. 2, 663

**Quecksilber(II)-acetamid** $\leftarrow$ **Steroid-glykoside** $OH \rightarrow OR$ 

s. 2, 201

**Borfluorid** $BF_3$ **Acetylierung** $OH \rightarrow OAc$ 

s. 1, 177

**Acetylierung schwer  
acetylierbarer Hydroxylgruppen**  
s. 2, 202

**Keten** $CH_2:C:O$ 

**Allgemeine Methode zur Darstellung  
von Carbonsäureanhydriden**

s. 1, 178

 $2 COOH \rightarrow CO \cdot O \cdot OC$ **Emulsin** $\leftarrow$ **Biosen aus Monosen** $OH \rightarrow OR$ 

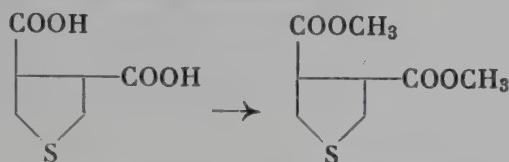
161.

 $2 C_6H_{12}O_6 [ \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11}] \rightarrow C_{12}H_{14}O_9(OCOCH_3)_8$ 

Eine Lsg. von 1,65 kg Glucose in W. mit Emulsin u. etwas Toluol versetzt, bei Zimmertemp. 5 Wochen stehengelassen, aufgekocht, mit W. verdünnt, filtriert, mit Hefe in W. versetzt, bei 28—32° 12—14 Tage stehengelassen, mit überschüssigem pulverisiertem  $CaCO_3$  30 Min. gekocht, filtriert, eingedampft, wasserfreies Na-Acetat u. Acetanhydrid zugefügt u. vorsichtig ca. 20 Min. zum Sieden erhitzt  $\rightarrow$  77—87 g  $\beta$ -Octaacetyl-gentiobiose. (B. Helferich u. J. F. Leete, Org. Synth. 22, 53 (1942).)

*Acetylchlorid* $\text{CH}_3\text{COCl}$ **Carbonsäureester aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{COOR}$ 

162.



trans-Thiophan-3,4-dicarbonsäure in Methanol mit Acetylchlorid ver-  
setzt u. 30 Min. unter Rückfluß gekocht → trans-3,4-Dicarbomethoxy-  
thiophan. A: 96%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 174 (1947).)  
s. a. 3, 733

*Phosphorpentoxid* $\text{P}_2\text{O}_5$ **Isopropylidenderivate**
 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} > \text{C} \end{array}$ 

s. 1, 468

*Phosphorsäure* $\text{H}_3\text{PO}_4$ **Acetylierung** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

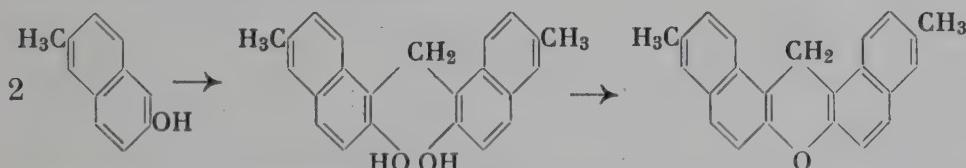
s. 1, 179

*Phosphoroxychlorid* $\text{POCl}_3$ **Cumarinringschluß** $\bigcirc$ 

s. 2, 673

**Xanthene über Methylendiaryle**

163.



Zu einer Lsg. von 6-Methyl-2-naphtol in verd. HCl-Alk. 35%ig. Form-  
aldehyd gegeben u. kurz erhitzt → Bis-(2-oxy-6-methyl-1-naphthyl)-  
methan (A: 100%) in der Wärme in Toluol gelöst,  $\text{POCl}_3$  zugegeben  
u. ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $110^\circ$  erhitzt, bis die HCl-Entwicklung nachläßt →  
3,11-Dimethyl-14-dibenzooxa[4,3]xanthen (A: 100%). (R. Royer, A. ch.  
[12] 1, 395 (1946).)

*p-Toluolsulfonsäure* $\text{TosOH}$ **Carbonsäureester aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{COOR}$ 

164.

**unbeständige Carbonsäureester**

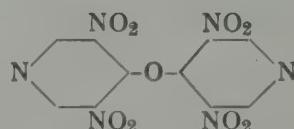
Brenztraubensäure, abs. Methanol u. ein wenig p-Toluol-sulfon-  
säure in Bzl. mit aufgesetzter Kolonne (s. Original) ca.  $1\frac{1}{2}$  Tage  
im Oelbad auf  $150$ — $155^\circ$  erhitzt → Brenztraubensäure-methylester.  
A: 65—71%. (A. Weißberger u. C. J. Kibler, Org. Synth. 24, 72  
(1944).)

**Fettsäureester**

165. Bei der Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin eignet sich p-Toluolsulfosäure als Katalysator besser als Phenylsulfonsäure, da sie Oelsäure oder Olein weniger angreift. (N. Ivanoff, Chimie et industrie, 53, 41 (1945); Bull. mat. grasses inst. colonial Marseille, 29, 13 (1945).)

**p-Toluolsulfosäurechlorid***TosCl***Symm. Aether***ROR*

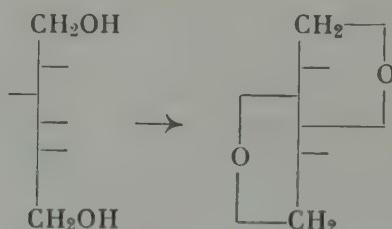
166.



3,5-Dinitro-4-oxypyridin u. p-Toluolsulfosäurechlorid in Diäthylanilin suspendiert 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt → Di-(3,5-dinitro-4-pyridyl)-äther. A: 80%. (V. A. Petrow u. J. Saper, Soc. 1946, 588.)

**Schwefelsäure***H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>***Anhydrozucker**

167.



Sorbit mit ein wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum 1 Stde. auf 140—150° Oelbadtemp. erhitzt → 1:4,3:6-Dianhydrosorbit. Roh-A: 82%. (R. C. Hockett u. a., Am. Soc. 68, 927 (1946).)

**Aether aus Alkoholen  
bei gleichzeitiger Umlagerung**  
s. 2, 203

**Kohlehydrat-Acetale**

**Methylenlderivate**  
s. 2, 204

**Aethylidenderivate**  
s. 2, 205

**Acetylierung**  
s. 1, 181; 3, 462

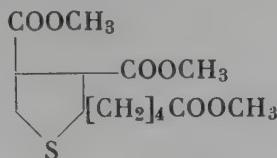
*OH → OAc*

**Reaktionsträge Hydroxylgruppen**  
s. 1, 180

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren**

COOH → COOR

168.



Eine Mischung von 2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-thiophan-3,4-trans-dicarbon-säure, Methanol, Chlf. u. etwas konz.  $H_2SO_4$  16 Stdn. unter einem Soxhlet-Apparat, mit wasserfreiem  $MgSO_4$  in seiner Hülse, gekocht → 2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3,4-trans-dicarbomethoxythiophan. A: 94%. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

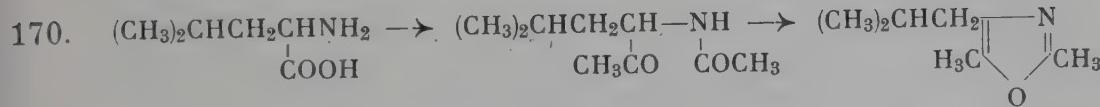
s. a. 1, 182; C. E. Rehberg, Org. Synth. 26, 4 (1946).

**Furanringschluss**

169.



Dibenzoylmorpholinoäthan mit konz.  $H_2SO_4$  in Acetanhydrid 7 Stdn. bei 45° stehengelassen → 2,5-Diphenyl-3-morpholinofuran. A: 83%. (W. B. s. R. E. Lutz, P. S. Bailey u. N. H. Shearer, jr., Am. Soc. 68, 2224 (1946).)

**Oxazole aus  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren  
über  $\alpha$ -Acylamino-ketone**

L-Leucin mit Pyridin-Acetanhydrid 6 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt → 3-Acetamido-5-methylhexanon-2 (A: 70,7%) in konz.  $H_2SO_4$  1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt → 2,5-Dimethyl-4-isobutyloxazol (A: 82,6%). (W. B. s. R. H. Wiley, J. org. Chem. 12, 43 (1947).)

**Thionylchlorid** $SOCl_2$ **Carbonsäureester aus Carbonsäuren**

COOH → COOR

s. 2, 206

**Carbonsäurechloride und Carbonsäure-anhydride aus Carbonsäuren**
 $COOH \xrightarrow{\quad} COCl$   
 $\xrightarrow{\quad} CO \cdot O \cdot OC$ 

s. 2, 518

**Cumarinring-Synthese**

s. 2, 682

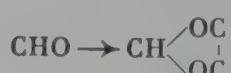
*Perchlorsäure***Acetylierung**

171. Steroide können mit ausgezeichneten Ausbeuten durch Behandeln in Eisessig-Acetanhydrid bei 18° mit etwas  $HClO_4$  u. 30 Min. Stehenlassen unterhalb 35° acetyliert werden. (B. Whitman u. E. Schwenk). Am. Soc. 68, 1865 (1946).)

**Differenzierte Acetylierung  
der Hydroxylgruppe in Oxyaminosäuren**  
s. 1, 183

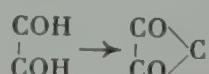
*Ammoniumchlorid***Acetale aus Aldehyden**

s. 3, 711

*Salzsäure***Chlormethyläther aus Alkoholen**

172.  $CICH_2CH_2OH \rightarrow CICH_2CH_2OCH_2Cl$

Aethylengchlorhydrin unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt, mit Trioxymethylen versetzt u. erneut mit HCl gesättigt → 2-Chloräthyl-chlormethyläther. A: 74%. (W. B. s. E. J. Salmi, R. Leimu u. H. Kallio, Suomen Kemistilehti 17B, 17 (1944) [deutsch].)

**Acetale****Methylenderivate**

173. Sorbit in warmer 40%ig. wss. Formaldehyd-Lsg. gelöst, auf 0° gekühlt, bei dieser Temp. HCl-Gas eingeleitet, allmählich auf 85° erwärmt u. 1½ Stdn. bei dieser Temp. belassen → 1,3-2,4-5,6-Trimethylensorbit. A: 91%. (M. L. Wolfrom, B. W. Lew u. R. M. Goepp, jr., Am. Soc. 68, 1443 (1946).)

**Isopropylidenderivate**

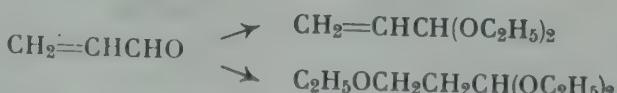
s. 2, 209

**Benzylidenderivate**

s. 2, 210

**$\alpha,\beta$ -Aethylenacetale und  $\beta$ -Alkoxyacetale  
aus  $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyden**

- 174.



Acrolein u. abs. Alk. in Ggw. von HCl zuerst unter Eiskühlung 48 bis 60 Stdn. stehengelassen, hierauf Cu-Carbonat zugegeben u. mit Hilfe einer Fenske-Kolonne im Vakuum destilliert → Acroleinacetal

(A: 24—30%) u.  $\beta$ -Aethoxypropionaldehyd-acetal (A: 21—26%). (F. P. Pingert, Org. Synth. 25, 1 (1945).)

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren**  
s. 2, 207/8; 3, 29

COOH → COOR

**gleichzeitig Desacetylierung**

175.



1,4 Mol 4-Chlor-acetantranilsäure in Methanol suspendiert, 4 Stdn. ohne Kühlung HCl eingeleitet, über Nacht unter Rückfluß gekocht u. dies 2mal wiederholt → 4-Chlor-antranilsäure-methylester. A: 94%. (R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1285 (1946).)

**Methoxylactone aus Ketocarbonsäuren**

←

s. 2, 215

○

**Chromone**

s. 1, 546

**Benzopyryliumsalze**

s. 1, 603

HBr

**Bromwasserstoffsäure**

**Aether aus Alkoholen**

ROH → ROR

**Furanringschluß**

s. 2, 496

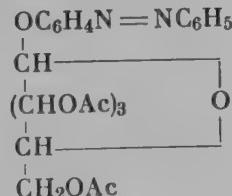
ü. Z.

**Ueber Zwischenprodukte**

←

**p-Phenylazophenyl-polyacylglykoside**

176.



Polyacetylglucosyl-acetate mit  $\text{TiCl}_4$  in Chlf. 3 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, mit W. gewaschen, durch Celit (Kieselgur) filtriert, den Chlf.-Rückstand in wasserfreiem Chinolin mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. p-Phenylazophenol 15 Min. verrührt u. nach 1 Stde. aufgearbeitet. B: p-Phenylazophenyl-tetraacetyl- $\beta$ -d-glucosid. A: 30%. (W. B. s. C. D. Hurd u. R. P. Zelinski, Am. Soc. 69, 243 (1947).)

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren**  
über Carbonsäurechloride

COOH → COOR

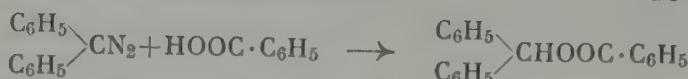
s. 3, 460

**Stickstoff ↑****OC↑N***Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Austausch von Nitrogruppen gegen Methoxyl**  
s. 3, 600 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{OR}$ **Reaktionen mit Diazoverbindungen**  
**Aether aus Oxyverbindungen** $\text{ROH} \rightarrow \text{ROR}$ **Methylierung alkaliempfindlicher Verbindungen**  
s. 2, 213**Aethylierung**  
s. 1, 185**Carbonsäureester aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{COOR}$ 

177.



Frisch dargestelltes Diphenyldiazomethan (Darst. s. 255) zu Benzoesäure in Ae. gegeben u. nach 30 Min. aufgearbeitet → Benzohydrylbenzoat. A: 100%. (L. I. Smith u. K. L. Howard, Org. Synth. 24, 53 (1944).)

s. a. 1, 186/7; 2, 214

**Orthoester aus Iminoester-hydrochloriden** $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{C---OR} \end{array} \rightarrow \text{C(OR)}_3$ 

178. Eine Mischung von Valeriansäure-imino-methylester-hydrochlorid u. wasserfreiem Methanol bei Zimmertemp. unter Feuchtigkeitsauschluß bis zur Lsg. kräftig gerührt, wasserfreien Ae. zugegeben u. unter Röhren u. Rückfluß 18 Stdn. gelinde gekocht → Valeriansäure-orthomethylester. A: 79%. (W. B. s. S. M. McElvain, R. E. Kent u. C. L. Stevens, Am. Soc. 68, 1922, 1917 (1946).)

**Methoxylactone aus Ketocarbonsäuren**

s. 2, 215

←

**α-Acetoxyketone aus α-Diazoketonen**  
s. 2, 211 $\text{COCHN}_2 \rightarrow \text{COCH}_2\text{OAc}$ **Bromacetoxyketone**  
s. 2, 212*Alkalilaugen, wss. u. alkoh.*

←

**Austausch von Nitrogruppen gegen Methoxyl** $\text{NO}_2 \rightarrow \text{OR}$ 

179.



125 g 2-Nitro-6-methoxybenzonitril (Darst. s. 600) mit KOH in Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 75—86 g 2,6-Dimethoxybenzonitril. (A. Russell u. W. G. Tebbens, Org. Synth. 22, 35 (1942).)

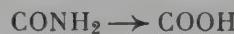
**Carbonsäuren aus Diazoketonen**



**über Carbonsäureamide**

s. 2, 216

**Partielle Verseifung von Säureamiden  
Sulfonamidocarbonsäuren**



180.



2-[m-(2-Pyrimidylcarbamyl)-phenylsulfonamido]-pyrimidin (A: 56%) mit 10%ig. NaOH 1 Stde. gekocht → 2-(m-Carboxyphenylsulfonamido)-pyrimidin. A: ca. 100%. (J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 1039 (1946).)

**Carbonsäuren aus Nitrilen**



s. 1, 188/9; 2, 217, 726/7; 3, 75, 748

**schwerverseifbare Nitrile**

181.

Rohes 6-Methoxy-8-cyanchinolin u. KOH in Glycerin 9 Stdn. bei 150—170° gerührt → 6-Methoxy-8-chinolincarbonsäure. A: 78%. — Beim Arbeiten nach der Methode von Bouveault mit  $\text{NaNO}_2$  (s. Synth. Meth. 2, 221) war die Isolierung der Säure aus dem Reaktionsgemisch schwierig. (K. N. Campbell u. a., Am. Soc. 68, 1844 (1946).)

**Oxazolidin-dione**

○

s. 1, 316

**Hydantoinringöffnung**

□

s. 1, 568

**Thiazolidinringöffnung**

s. 3, 662



**Kupferacetat**



182.

Eine Lsg. von 10 g 1-Diazo-1-desoxy-keto-l-fructosetetraacetat in Ggw. von Cu(II)-Acetat in Eisessig gelinde erhitzt, nach Abklingen der Gasentwicklung aufgekocht, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, wobei abs. Alk. als Destillationszusatz zur Entfernung der letzten Reste verwendet wurde, u. mit Acetanhydrid u.  $\text{ZnCl}_2$  nachacetyliert → 7,35 g keto-l-Fructosepentaacetat. (M. L. Wolfrom u. A. Thompson, Am. Soc. 68, 791 (1946).)

*Silberoxyd**Ag<sub>2</sub>O***Carbonsäureester aus Diazoketonen** $\text{COCHN}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{COOR}$ 

s. 1, 190

*Natriumnitrit**NaNO<sub>2</sub>***Austausch von Aminogruppen gegen Hydroxyl** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$ **Alkohole**

s. 2, 218

**Acetate**

s. 2, 220

**Phenole**

s. 2, 219

**Allgemeine Methode**

183.



Zu 3-Brom-4-aminotoluol in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb 5° u. innerhalb ca. 15 Min. eine wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  unter die Oberfläche getropft, 5 Min. weitergerührt, nacheinander mit W., Harnstoff u. Eis versetzt, portionsweise in eine auf 130—135° erhitzte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben → 2-Brom-p-kresol. A: 80—92%. Entsprechend: m-Bromphenol. A: 66%. (H. E. Ugnade u. E. F. Orwoll, Org. Synth. 23, 11 (1943).)

**Phenole und Phenolester**

s. 1, 191

**Einführung der Hydroxylgruppe****in ar. Kerne**

s. 1, 192

**Austausch bei schwerdiazotierbaren****Verbindungen**

184. Eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure aus  $\text{NaNO}_2$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0° unter Rühren innerhalb 15 Min. zu 2-Amino-3-carboxypyrazin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, 15 Min. weitergerührt, die kalte Diazoniumsalz-Lsg. unter Rühren auf Eis getropft u. bis zum Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung weitergerührt → 2-Oxy-3-carboxypyrazin. A: 85%. (W. B. s. A. E. Erickson u. P. E. Spoerri, Am. Soc. 68, 400 (1946).)

**Oxoverbindungen aus Semicarbazonen** $\text{C: NNHCONH}_2 \rightarrow \text{CO}$ 

185. Semicarbazone, außer solchen von Verbindungen mit reaktionsfähigen Doppelbindungen u. außer Thiosemicarbazonen, können mit praktisch quantitativen Ausbeuten in einfacher Weise mit  $\text{NaNO}_2$  in Eisessig gespalten werden. — B: Zu einer gelinde erwärmteten Lsg. von

trans-Dehydroandrosteron-acetat-semicarbazone in Eisessig allmählich in kleinen Portionen  $\text{NaNO}_2$  gegeben, hierauf noch  $\frac{1}{2}$  Min. gekocht u. mit W. verdünnt → trans-Dehydroandrosteron-acetat. (W. B. s. S. Goldschmidt u. W. L. C. Veer, R. 65, 796 (1946).)

**Diazooxyde und Chinone aus Aminophenolen**

s. 2, 300



**Carbonsäuren aus Carbonsäureamiden**



s. 2, 725

**Carbonsäuren aus schwerverseifbaren**



**Nitrilen**

s. 2, 221

**Urethane aus Hydraziden**



s. 2, 336

**Ringerweiterung**

s. 1, 539—41



**Magnesium**



**Ketone aus Nitrilen**



s. 2, 699

**Ketone aus  $\alpha$ -Halogenaminen**



s. 2, 222

**Calciumcarbonat**



**Arylazophenole aus Aminen**



s. 2, 343

**Bariumhydroxyd**



**Imidazolringöffnung**



s. 3, 610

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Hydantoinen**

s. 2, 223

**Zink**



**Acetate aus Salpetersäureestern**



**bei Kohlehydraten**

186. Eine Lsg. des Salpetersäureesters in Acetanhydrid bei 30—35° unter mechanischem Rühren u. Durchleiten eines trockenen HCl-Stromes in kleinen Portionen mit Zn-Staub versetzt, nach ca. 1 Stde., wenn die Diphenylamin-Reaktion (s. Original) negativ ist, den HCl-Strom abgestellt u. noch 15 Min. weitergerührt. — B: Methyl- $\alpha$ -d-glucopyranosid

sid-tetranitrat  $\rightarrow$  Methyl- $\alpha$ -d-glucopyranosid-tetraacetat. A: 62%. (W. B. s. D. O. Hoffman, R. S. Bower u. M. L. Wolfrom, Am. Soc. 69, 249 (1947).)

$\alpha$ -Oxyketone aus  $\alpha$ -Isonitrosoketonen  
s. 2, 145

Ketone aus Nitroverbindungen  
s. 2, 224

Methylalkohol

$CH_3OH$

Aether aus Oxyverbindungen

$OH \rightarrow OR$

187. Gewisse Oxyverbindungen, die Chelatringe bilden, reagieren mit äther. Diazomethan nur in Ggw. von Methanol. — B: Resacetophenon-4-methyläther in Methanol mit äther. Diazomethan-Lsg. 4 Tage bei 0° stehengelassen  $\rightarrow$  Resacetophenon-dimethyläther. (W. B. s. A. Schönberg u. Ahmed Mustafa, Soc. 1946, 746.)

Formaldehyd

$CH_2O$

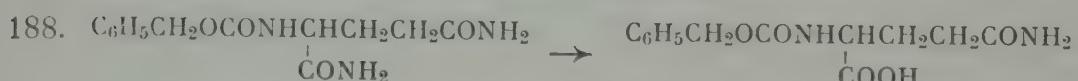
Spaltung von Semicarbazonen  
s. 2, 225

$C:N \cdot NHCONH_2 \rightarrow CO$

Papain

Enzymatische partielle Spaltung  
von Carbonsäureamiden zu Carbonsäuren

$CONH_2 \rightarrow COOH$



Carbobenzoxy-l-glutaminsäurediamid mit Papain u. Cystein-hydrochlorid in citrat-gepufferter Lsg. (pH 5,0) 4 Tage bei 40° stehengelassen  $\rightarrow$  Carbobenzoxy-l-glutamin. A: 47%. — Mit Cystein aktivierte Papain verseift nur die  $\alpha$ -ständige Amidgruppe. (J. S. Fruton, J. biol. Chem. 165, 333 (1946).)

Ameisensäure/Salzsäure

$HCOOH/HCl$

$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen



$\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -(methylthio)-propylurethan mit einer Mischung aus HCOOH-HCl-W. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  d,l-Methionin. A: 85%. (P. E. Gagnon u. a., Can. J. Research, 25B, 28 (1947).)

Essigsäure

$CH_3COOH$

Phenole aus Diazoniumsulfaten  
s. 1, 194

$ArN^+ = N^+SO_4^{2-} \rightarrow ArOH$

*Oxalsäure*

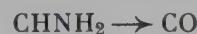
**Spaltung von Semicarbazonen**  
s. 1, 195

*Phtalsäure*

s. 1, 196

*Hexamethylenetetramin*

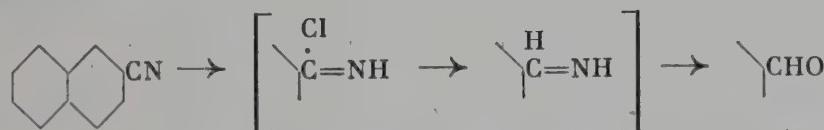
**Oxoverbindungen aus Aminen**  
s. 2, 228

*Alkylnitrit*

**Acetale aus Oximen**  
s. 2, 227

*Zinn(II)-chlorid***Aldehyde aus Nitrilen**

190.



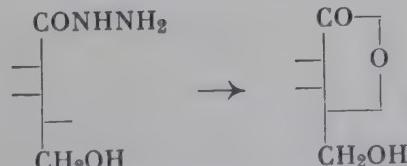
Wasserfreies  $\text{SnCl}_2$  in trockenem Ae. innerhalb  $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. unter langsamem Rühren mit HCl gesättigt, schnell eine Lsg. von  $\beta$ -Naphto-nitril in trockenem Ae. zugegeben, wieder HCl bis zur Sättigung eingeleitet, 1 Stde. schnell gerührt, über Nacht stehengelassen, die Ae.-Lsg. dekantiert, mit Ae. gewaschen u. den Rückstand 8—10 Stdn. bei  $110$ — $120^\circ$  Oelbadtemp. mit Wasserdampf destilliert  $\rightarrow$   $\beta$ -Napht-aldehyd. A: 73—80%. (J. W. Williams, Org. Synth. 23, 63 (1943). Methode s. Stephen, Soc. 127, 1874 (1925).)

s. a. 2, 226

**Dodecanon-Gemisch aus  
Mononitrododecan-Gemisch**  
s. 1, 193

*Stickstoffoxyde***Lactone aus Oxyacbonsäurehydraziden**

191.



In eine Lsg. von d-Lyxonsäurehydrazid in HCl bei  $15$ — $20^\circ$  nitrose Gase, die durch Einwirken von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf festes Na-Nitrit her-

gestellt wurden, eingeleitet, bis die heftige Gasentwicklung aufgehört hat → d-Lyxono- $\gamma$ -lacton. A: 80,7%. (W. B. s. A. Thompson u. M. L. Wolfrom, Am. Soc. 68, 1509 (1946).)

s. 1, 193

*Phosphorsäure*

$H_3PO_4$

**Carbonsäuren aus Nitrilen  
und Carbonsäureamiden**



192. Aus schwerverseifbaren Nitrilen u. Carbonsäureamiden können mit 100%ig.  $H_3PO_4$  Carbonsäuren in Ausbeuten von 70—90% erhalten werden. — B: 2,6-Dimethylbenzoësäureamid mit 100%ig.  $H_3PO_4$  ½ Stde. auf 145—150° erhitzt → 2,6-Dimethylbenzoësäure. A: ca. 70%. (W. B. s. G. Berger u. S. C. J. Olivier, R. 46, 600 (1927). S. a. H. Mourau, P. Chovin u. G. Rivoal, C. r. 223, 951 (1946).)

*Ozon*

$O_3$

**Dodecanon-Gemisch aus  
Mononitrododecan-Gemisch**  
s. 1, 193

←

*Wasserstoffsuperoxyd*

$H_2O_2$

**Oxoverbindungen aus subst. Hydroxylaminen**  
s. 2, 265

←

**Dodecanon-Gemisch aus  
Mononitrododecan-Gemisch**  
s. 1, 193

←

*Sulfit*

$SO_3^{--}$

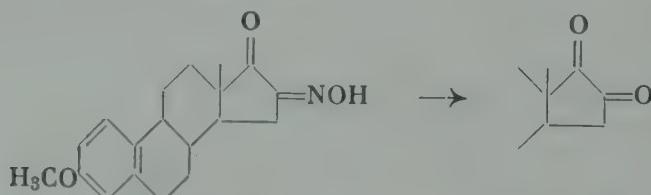
**Phenole aus Aminen  
Bucherer-Reaktion**  
s. 2, 229

$NH_2 \rightarrow OH$

**$\alpha$ -Diketone aus  $\alpha$ -Isonitrosoketonen**

←

193.



16-Oximino-östron-3-methyläther u. wasserfreies  $Na_2SO_3$  mit Essigsäure bedeckt, 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Gasentwicklung praktisch aufhörte, W. zugegeben, weitere 45 Min. erhitzt, abgekühlt, unter weiterer Zugabe von 3%ig. Na-Bisulfit mit Ae. behandelt, die Bisulfit-schicht schließlich mit konz. HCl angesäuert u. unter

häufigem Umschwenken 25—30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt → 16-Ketoöstron-3-methyläther. Roh-A: 56—57%. (M. N. Huffman, J. biol. Chem. 167, 273 (1947).)

*Schwefelsäure*



**Austausch von Aminogruppen gegen Hydroxyl**                             $\text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$   
s. 2, 233

**$\alpha$ -Oxyketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen**  
s. 2, 230



**Austausch von Nitroso-  
gegen Acetylgruppen**     $\text{NO} \rightarrow \text{OAc}$   
s. 1, 292

**Spaltung von Nitronen**

**$\alpha$ -Ketoaldehyde aus  $\alpha$ -Halogenketonen**     $\text{COCH}_2\text{Br} \rightarrow \text{COCHO}$   
s. 1, 199

**$\alpha$ -Diketone aus  $\alpha$ -Isonitrosoketonen**



194.     $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(=\text{NOH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCOCH}_3$

Isonitrosopropiophenon mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 Stdn. mit Wasserdampf destilliert → Acetylbenzoyl. A: 66—70%. (W. W. Hartman u. L. J. Roll, Org. Synth. 23, 1 (1943).)

**Oxoverbindungen aus Hydrazonen**



s. 2, 234

**Ketone aus Semicarbazonen**     $\text{C : N-NHCONH}_2 \rightarrow \text{CO}$   
s. 2, 231

**Ketone aus Nitrilen**



**Hoesch-Synthese**

s. 2, 606/7

**Carbonsäuren aus Nitrilen**     $\text{CN} \rightarrow \text{COOH}$

195. o-Carboxyphenylacetonitril (Darst. s. 558) mit 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10—12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt → Homophitalsäure. A: 71—75%. (C. C. Price, Org. Synth. 22, 61 (1942).)



Mesitylacetonitril (Darst. s. CC + Hal. 683) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rühren u. Rückfluß 6 Stdn. gekocht → Mesitylessigsäure. A: 87%. (R. C. Fuson u. N. Rabjohn, Org. Synth. 25, 65 (1945).)

s. a. 2, 232

**Carbonsäureester aus Nitrilen** $\text{CN} \rightarrow \text{COOR}$ 

- 196a. Eine Mischung von Tetradecylcyanid mit gleichen Teilen 95%ig. Alk. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Röhren u. Rückfluß 4 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  Penta-decansäureäthylester. A: 87%. (W. B. s. L. P. Kyrides u. a., J. org. Chem. 12, 584 (1947).)

**Carbonsäuren aus Diazoxyden  
unter Ringverengung**

s. 2, 235

←

**Salzsäure** $\text{HCl}$ **Spaltung von Nitronen** **$\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Aldehyde**  
s. 1, 197 $\text{CH : CHCH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH : CHCHO}$  **$\alpha$ -Ketoaldehyde**  
s. 1, 198 $\text{COCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{COCHO}$ **Carbonsäuren aus Nitrilen** $\text{CN} \rightarrow \text{COOH}$ 

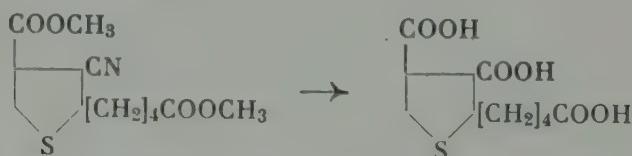
197. Benzoylcyanid (Darst. s. 689) in konz. HCl (D. 1,18) unter Schütteln gelöst u. 5 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  Benzoylameisensäure. A: 73—77%. (T. S. Oakwood u. C. A. Weisgerber, Org. Synth. 24, 16 (1944).)



Allyleyanid (Darst. s. 687) in konz. HCl (D. 1,19) unter häufigem Schütteln 7—8 Min. mit kleiner Flamme erwärmt, bis die Reaktion beginnt, u. nach 15 Min. Kochen unter Rückfluß aufgearbeitet  $\rightarrow$  Vinyllessigsäure. Roh-A: 52—62%. (E. Rietz, Org. Synth. 24, 96 (1944).)

**gleichzeitig Carbonsäuren  
aus Carbonsäureestern**

199.



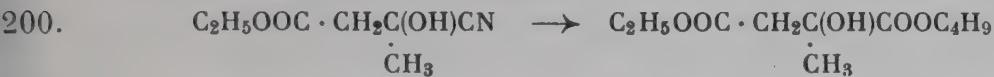
Eine Lsg. von 2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3-cyan-4-carbomethoxydihydrothiophen in Essigsäure-konz. HCl 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-dihydrothiophen-3,4-dicarbonsäure. A: ca. 100%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947). W. B. s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

**Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyancarbonsäureamiden**  
s. 3, 631

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen**  
s. 3, 189

**Carbonsäureester aus Nitrilen**

CN  $\rightarrow$  COOR



CH<sub>3</sub>

In eine Mischung von  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -cyanbuttersäureäthylester u. Butylalkohol bei 0—7° trockene HCl eingeleitet, hierauf 2 Stdn. stehen gelassen, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert u. 2 Stdn. auf 60° erwärmt  $\rightarrow$   $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxybernsteinsäure-äthylbutylester. A: 78%. (W. B. s. J. Colonge, L. Watteau u. L. Cumet, Bl. 1947, 245.)

**Bromwasserstoffsäure**

HBr

**Carbonsäuren aus Nitrilen  
bei gleichzeitiger Aetherspaltung**  
s. 2, 236

**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Austausch von Nitrogruppen gegen Hydroxyl** NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  OH

201. Eine Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl auf 5° gekühlt, das Eisbad entfernt, m-Nitrobenzaldehyd zugegeben, wenn die Temp. in ca. 5 Min. 25—30° erreicht hat, wieder mit Eis gekühlt u. kräftig gerührt, dann 2½ Stdn. unter Kühlung mit einer Eis-Salz-Mischung langsam gerührt, filtriert, in konz. HCl suspendiert, bei 4—5° innerhalb 80 Min. unter Röhren eine wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. unter der Oberfläche eingetropft, 1 Stde. unter Kühlung mit Eis-Salz-Mischung weitergerührt, filtriert u. vorsichtig innerhalb 40 Min. in kleinen Portionen zu kochendem W. gegeben  $\rightarrow$  m-Oxybenzaldehyd. Roh-A: 59—64%. (R. B. Woodward, Org. Synth. 25, 55 (1945).)

**Ketone aus Ketoximen**

C : NOH  $\rightarrow$  CO

s. 1, 200

**Dodecanon-Gemisch  
aus Mononitrododecan-Gemisch**

←

s. 1, 193

**Halogen ↑**

OC  $\downarrow\!\!\downarrow$  Hal

**Ohne Hilfsstoffe**

o. H.

**Austausch von Chlor gegen Hydroxyl**

Cl  $\rightarrow$  OH

s. 2, 237

**Aether**

ROR

s. 1, 201

**o-Aldehydecarbonsäuren aus  
2-Bromphthaliden**

←

s. 3, 154

**Acylierung**

OH → OAc

s. 1, 202

**Carbonsäureester aus Carbonsäurechloriden**

COCl → COOR

s. 2, 277

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren  
über Carbonsäurechloride**

s. 1, 203/4

**β-Dialkylamino-äthylester von Gallensäuren**

s. 2, 238

**Wasserlösliche Derivate von  
Alkoholen und Aminen**

s. 2, 442

**Alkylchlorformate**

s. 3, 368

**Furanringschluß**

○

s. 2, 239

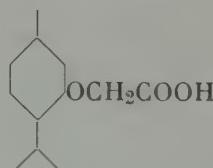
**Natrium**

Na

**Aether**

ROH → ROR

202.

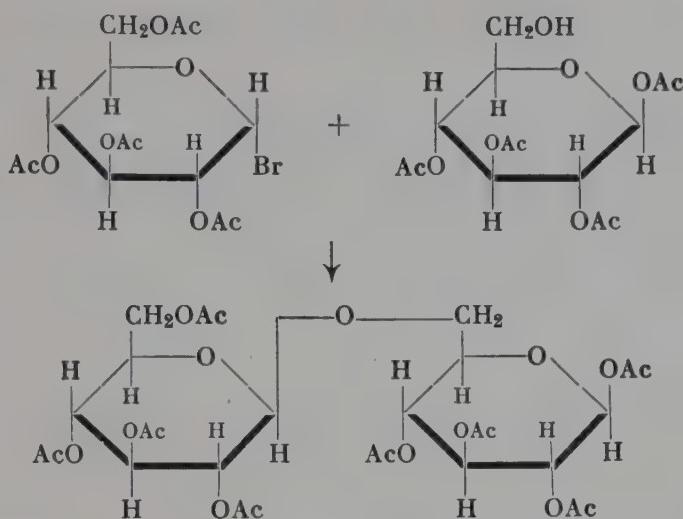


l-Menthol in trockenem Toluol mit Na versetzt, im Oelbad zu gelindem Sieden unter Rückfluß erhitzt, sobald das Na schmilzt, mit Röhren begonnen, nach 15 Stdn. abgekühlt, überschüssiges Na entfernt, bei 85 bis 90° unter Röhren eine Lsg. von Monochloressigsäure in warmem, trockenem Toluol so zugegeben, daß das Sieden nicht zu heftig wird, u. unter Röhren u. Rückfluß 48 Stdn. gekocht → l-Menthoxyessigsäure (Ausg. f. 472). A: 78—84%. (M. T. Leffler u. A. E. Calkins, Org. Synth. 23, 52 (1943).)

s. a. 2, 240, 266

**Biosen aus Monosen**

203.



In geschmolzene 1,2,3,4-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucose bei 110—140° unter N<sub>2</sub> kleine Na-Stückchen eingetragen, 2,3,4,6-Tetraacetyl- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid zugefügt u. nach weiterem 1-stdg. Erhitzen auf 110—120° aufgearbeitet  $\rightarrow$   $\beta$ -Gentiobiose-octa-acetat. A: 80%. Für den Erfolg der Reaktion ist die Reinheit der Reagenzien wesentlich. (W. B. s. V. E. Gilbert, F. Smith u. M. Stacey, Soc. 1946, 622.)

**Natrium/Kalium**

Na/K

C

**Furanring-Oeffnung**

s. 2, 770

**Natronlauge**

NaOH

**Austausch von Chlor gegen Hydroxyl**Cl  $\rightarrow$  OH

s. 1, 205

 **$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus** **$\alpha$ -Dihalogenketonen**COCHCl<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH(OH)COOH

204.



Dichloracetophenon (Darst. s. 430) unterhalb 65° u. innerhalb ca. 2 Std. unter kräftigem Rühren zu wss. NaOH getropft u. 1 Stde. bei 65° weitergerührt  $\rightarrow$  Mandelsäure. A: 85—90%. (J. G. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins u. J. Dorsky, Org. Synth. 23, 48 (1943).)

**Acylierung mit ungesättigten Carbonsäurechloriden**OH  $\rightarrow$  OAc

s. 2, 247

←

**Phenolearbonate**

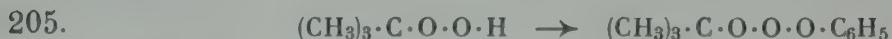
s. 2, 345

**Oxazolonring**

s. 1, 313

**Kalilauge***KOH* **$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren** $\text{Cl} \rightarrow \text{OH}$ 

s. 1, 451

**Perester** $\text{COO}_2\text{R}$ 

60%ig. tert.-Butylhydroperoxyd bei 10—20° unter Rühren gleichzeitig mit Benzoylchlorid u. 30%ig. KOH innerhalb 1 Stde. versetzt u. über Nacht weitergerührt → tert.-Butylperbenzoat. Roh-A: 99%. (W. B. s. N. A. Milas u. D. M. Surgenor, Am. Soc. 68, 642 (1946).)

**Alkali in Wasser u. Alkohol****Aether über Alkaliverbindungen***ROR***Methyläther**

s. 1, 207, 209

**Partieller Austausch von  
Brom gegen Methoxyl**

s. 2, 241

**Aethyläther**

s. 1, 206; 2, 242, 278

**Phenyläther**

s. 2, 243/4

**Benzyläther**

s. 1, 208; 2, 245

**Thymyläther**

s. 2, 246

**Carbonsäuren aus Halogeniden,  
gleichzeitig Dehydratisierung**

s. 3, 723

 **$\beta$ -Dialkylamino-äthylester von  
Gallensäuren**

s. 2, 238

**Iminoester aus Iminochloriden**

s. 2, 823

**Pyranring-Synthese**

s. 3, 676

*Natriumperoxyd* $Na_2O_2$ **Acylperoxyde aus Carbonsäurechloriden** $2 \text{ COCl} \rightarrow \text{CO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{OC}$ 

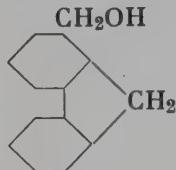
206.



Eine Lsg. von p-Nitrobenzoylchlorid in trockenem Toluol unter kräftigem Rühren innerhalb ca. 30 Min. in eine auf 0—5° abgekühlte wss.  $Na_2O_2$ -Lsg. getropft u. 1½ Stdn. weitergerührt → p-Nitrobenzoylperoxyd. A: 86—88%. (W. B. s. C. C. Price u. E. Krebs, Org. Synth. 23, 65 (1943). S. a. M. S. Kharasch u. R. L. Dannley, J. org. Chem. 10, 406 (1945).)

*Natriumcarbonat* $Na_2CO_3$ **Austausch von Brom gegen Hydroxyl** $\text{Br} \rightarrow \text{OH}$ 

207.



Fluoren-1-methylbromid mit  $Na_2CO_3$  in Aceton-W. → Fluoren-1-methanol. A: ca. 100%. (L. A. Pink u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 68, 751 (1946).)

*Kaliumcarbonat* $K_2CO_3$ **Aether** $\text{ROR}$ 

208. o-Nitrophenol, n-Butylbromid u. wasserfreies K-Carbonat in trockenem Aceton auf dem Dampfbad 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht → o-n-Butoxynitrobenzol. A: 75—80%. — Bei Ansätzen von 2 Mol stieg die Ausbeute auf 85—90%. Andere Nitrophenyläther können ebenso dargestellt werden, wobei das Hexylderivat zur Reaktion 72 Stdn. benötigt. Die Methode, die die Darst. der Phenolsalze vermeidet, ist allgemein anwendbar. (C. F. H. Allen u. J. W. Gates, jr., Org. Synth. 25, 949 (1945).)

s. a. 2, 248

**Aether aus Carbonsäureestern** $\text{COOR} \rightarrow \text{OR}'$ 

s. 1, 210

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{COOR}$ 

s. 2, 277

*Natriumacetat* $Na(CH_3COO)$ **Austausch von Chlor gegen Acetyl** $\text{Cl} \rightarrow \text{OAc}$ 

s. 3, 227, 750

**Cumarinring-Synthese**

s. 2, 607

**Kaliumacetat** $K(CH_3COO)$ **Austausch von Brom gegen Acetyl**

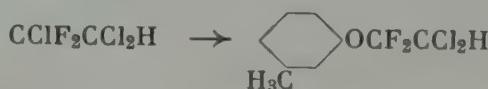
s. 1, 211; 3, 227

 $Br \rightarrow OAc$ **Kalium jodid****KJ****Phenyläther aus Chloriden** $Cl \rightarrow OR$ 

209. Phenol u. K-Carbonat in trockenem Aceton unter Rühren u. Rückfluß 15 Min. gekocht, mit einer über Nacht gestandenen Mischung von Chloraceton, KJ u. Aceton langsam versetzt, noch wiederholt K-Carbonat, Aceton u. tropfenweise Chloraceton zugefügt u. 15 Stdn. gerührt, bis die K-Carbonat-Körner verschwunden sind → Phenoxyaceton. — Durch Verwendung von KJ als Katalysator konnte die Ausbeute von 16—23% auf über 90% erhöht werden. (W. B. s. C. D. Hurd u. P. Perletz, Am. Soc. 68, 38 (1946). S. a. C. Djerassi u. C. R. Scholz, Am. Soc. 69, 1688 (1947).)

**Natriumsalz** $Na^+$ 

210.



1,2,2-Trichlor-1,1-difluoräthan tropfenweise zu Na-Phenolaten in Aceton bei 15—20° gegeben u. hierauf mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht → 1-Aryloxy-2,2-dichlor-1,1-difluoräthangat. A: 56—79%. — B: 1-(m-Methylphenoxy)-2,2-dichlor-1,1-difluoräthan. Beim Arbeiten in wasserfreiem Medium kann die Abspaltung von Halogenwasserstoff verringert werden. (W. B. s. E. T. McBee u. R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. 39, 412 (1947).)

**Dimethylanilin****Acylierung von tert. Alkoholen** $OH \rightarrow OAc$ 

211. Tert.-Butylalkohol u. Dimethylanilin in trockenem Ae. zum Sieden erhitzt, ohne weiteres Erhitzen Acetylchlorid unter Rühren so zugegeben, daß mäßiges Sieden aufrechterhalten wird, bei zu heftiger Reaktion gekühlt u. schließlich noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt → tert.-Butylacetat. A: 63—68%. (W. B. s. C. R. Hauser, B. E. Hudson, B. Abramovitch u. J. C. Shivers, Org. Synth. 24, 19 (1944).)

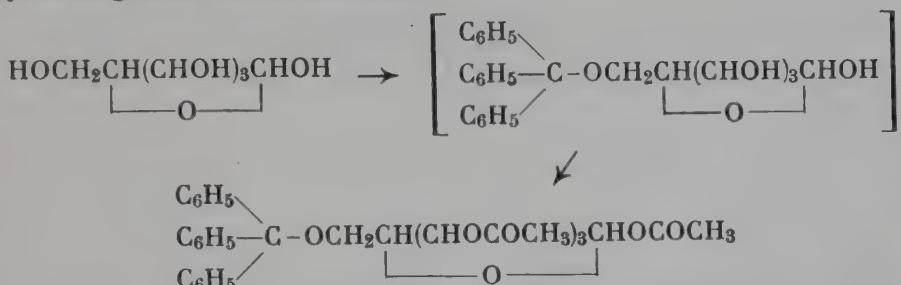
**Pyridin** $C_5H_5N$ **Trityläther**

s. 1, 212/3

 $ROR$

**Tritylierung und Acetylierung** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

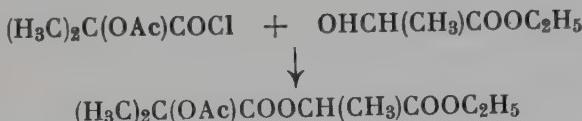
212.



Eine Mischung von wasserfreier Glucose, Tritylchlorid u. wasserfreiem Pyridin auf dem Dampfbad bis zur Lsg. erhitzt, ohne abzukühlen Acetanhydrid auf einmal zugegeben u. 12 Stdn. stehengelassen → 6-Trityl-1,2,3,4-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucose (Ausg. f. 10). A: 43%. (D. D. Reynolds u. W. L. Evans, Org. Synth. 22, 56 (1942).)  
s. a. 2, 249/50

**Acetoxyisobutyrate**

213.



Zu einer Lsg. von Milchsäureäthylester u. wasserfreiem Pyridin in Bzl. unter Rühren u. Kühlen zwischen 18 u. 23° langsam Acetoxyisobutyrylchlorid gegeben u. über Nacht stehengelassen → Milchsäureäthylester-acetoxyisobutyrat. A: 92%. — In Abwesenheit von Pyridin sind die Ausbeuten viel niedriger. (W. B. s. E. M. Filachione, J. H. Lengel u. C. H. Fisher, Am. Soc. 68, 330 (1946).)

**Benzoylierung**

s. 1, 214; 2, 251/2

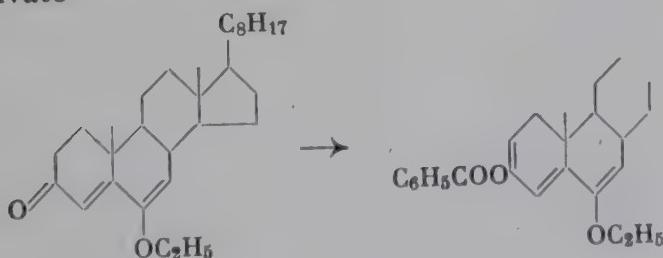
**Milde Benzoylierung**

214.

3,4-Aceton- $\beta$ -methylarabinosid in Pyridin bei — 5° innerhalb 45 Min. unter Rühren tropfenweise mit Benzoylchlorid in Pyridin versetzt u., nach weiterem 5-min. Stehen bei — 5°, aufgearbeitet → 2-Benzoyl-3,4-aceton- $\beta$ -methylarabinosid. A: quantitativ. (J. Honeyman, Soc. 1946, 990.)

**Enolderivate**

215.



1 g 3,6-Diketo- $\Delta^4$ -cholesten-6-enol-äthyläther mit Pyridin u. Benzoylchlorid 20 Min. unter Rückfluß gekocht → 0,8 g 3-Benzoyloxy-6-äthoxy- $\Delta^{2,4,6}$ -cholestatrien. (W. B. s. W. C. J. Rose, Soc. 1946, 737.)

### Monoacylglykole

s. 1, 216

### Carbäthoxylierung

s. 2, 253



### Carbonsäureanhydride

s. 2, 254; s. a. C. F. H. Allen u. a. Org. Synth. 26, 1 (1946).



### Urethane aus Phenolen



216.



*o*-Nitrophenol u. Aethylphenylcarbamylchlorid in Pyridin über Nacht stehengelassen u. hierauf 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt → *o*-Nitrophenyl-äthylphenyl-carbamat. A: 84%. (W. B. s. N. N. Crounse u. L. C. Raiford, J. org. Chem. 10, 419 (1945).)

### Chinolin



### Fettsäureester



s. 1, 215

### Kupfer



### Aether

s. 2, 255

### Silberoxyd



### Methylierung



s. 2, 256/7

**Methylierung von  
leichtoxydierbaren Kohlehydraten**  
s. 2, 258

### Glykoside

s. 1, 217

### Carbonsäureester



s. 2, 259

### Silbersalze



### Aether aus Alkylhalogeniden



s. 2, 260

**Phosphorsäureester**3 R Hal → (RO)<sub>3</sub>PO

217.  $\alpha$ -Bromheptaacetylmaltose u. Tri-Ag-Phosphat in trockenem Bzl. unter Wasserausschluß u. mechanischem Rühren 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → Tri-(heptaacetyl-maltose-1)-phosphat. Roh-A: 91%. (W. B. s. W. R. Meagher u. W. Z. Hassid, Am. Soc. 68, 2135 (1946).)

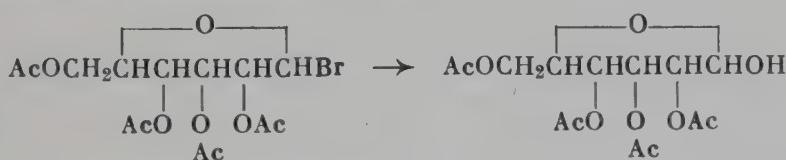
**Sulfonsäureester**SO<sub>2</sub>OR

s. 2, 262

*Silbercarbonat*Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Austausch von Brom gegen Hydroxyl**

Br → OH

218.



Eine Lsg. von Acetobromoglucose (Darst. s. 462) in trockenem Aceton bei 0° mit etwas W. u. hierauf innerhalb 15 Min. unter Schütteln in kleinen Portionen mit Ag-Carbonat versetzt, das Schütteln 30 Min. fortgesetzt, auf 50—60° erwärmt u. filtriert →  $\beta$ -d-Glucose-2,3,4,6-tetraacetat. A: 75—80%. (C. M. McCloskey u. G. H. Coleman, Org. Synth. 25, 53 (1945).)

**Methylglykoside**

ROR

s. 1, 218

**Steroidglykoside**

s. 1, 219

*Silberacetat*Ag(CH<sub>3</sub>COO)**Austausch von Brom gegen Acetoxygruppen**

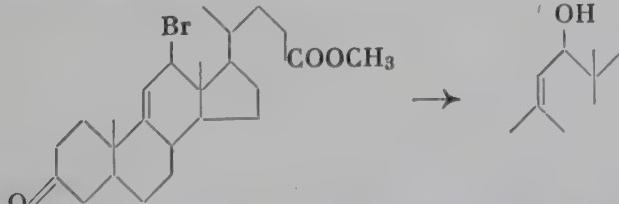
Br → OAc

s. 1, 221; 2, 261

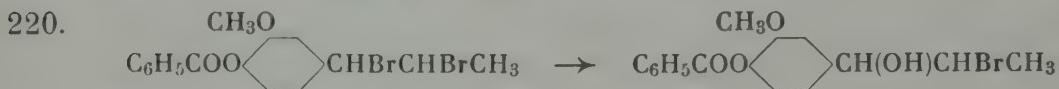
*Silbernitrat*AgNO<sub>3</sub>**Austausch von Brom gegen Hydroxyl**

Br → OH

219.



3-Keto-12-bromo-4,11-dihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1H-cholestan-12-yl acetate mit AgNO<sub>3</sub> in Aceton-W. 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 3-Keto-12-hydroxy-4,11-dihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1H-cholestan-12-yl acetate. A: 90,5%. (V. R. Mattox u. a., J. biol. Chem. 164, 589 (1946).)

*Magnesium**Mg***Ketone aus  $\alpha$ -Halogenaminen**  
s. 2, 222 $\leftarrow$ **Acylierung von Alkoholen**  
s. 1, 222/3 $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ **Acylierung von Phenolen**  
s. 1, 224*Calciumcarbonat**CaCO<sub>3</sub>***Partieller Austausch von Brom gegen Hydroxyl** $\text{Br} \rightarrow \text{OH}$ 

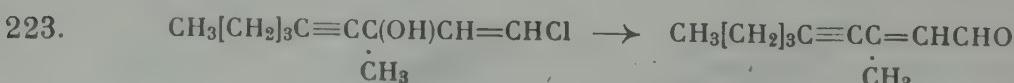
Eine Lsg. von 4-( $\gamma, \beta$ -Dibrompropyl)-guajacol-benzoat in Alk.-Aceton-W. mit  $\text{CaCO}_3$  18 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-( $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brompropyl)-guajacol-benzoat. Roh-A: 83%. (B. Riegel u. H. Witcoff, Am. Soc. 68, 1913 (1946).)

*Zinksalze**Zn***Acylierung von Zuckersäuren** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

221. Vollacylierte Zuckersäuren können durch Einwirkung von Acylchlorid auf deren neutrale Zinksalze dargestellt werden. — B:  $\text{Zn-}\alpha\text{-d-Glucopentaoxypimelat}$  mit Acetylchlorid ca. 1 Stde. auf 60° erwärmt  $\rightarrow$   $\alpha\text{-d-Glucopentaacetoxypimelinsäure}$ . A: 70%. — (W. B. s. M. Adelman u. I. G. Breckenridge, Can. J. Research 24B, 297 (1946).)

*Hexamethylentetramin**C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>***Aldehyde aus Halogeniden** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \cdot \text{CHO}$ 

222. 2-(Chlormethyl)-thiophen mit Hexamethylentetramin in Chlf. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, filtriert, mit Ae. gewaschen u. Wasserdampfdestilliert  $\rightarrow$  2-Thiophenaldehyd. A: 51%. (F. W. Dunn, T. D. Waugh u. D. Dittmer, Am. Soc. 68, 2118 (1946). Methode s. Sommelet, C. r. 157, 852 (1913).)

*Schwefelsäure**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>***Aldehyde** $\cdot \text{CHO}$ 

Eine Mischung von 20 g 1-Chlor-3-methylnon-1-en-4-in-3-ol, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Dioxan u. Trimethylcetylammmoniumbromid als Emulgator bei

45—50° 48 Stdn. unter N<sub>2</sub> kräftig gerührt → ca. 10 g 3-Methylnon-2-en-4-in-1-al. (W. B. ohne Emulgatorzusatz s. E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, Soc. 1946, 937.)

**Ketone aus ungesättigten Halogeniden**  
s. 1, 225

&gt;CO

**Austausch von Halogen gegen Oxogruppen**  
s. 1, 226, 410

>CCl<sub>2</sub> → >CO

**Carbonsäuren aus Tribromiden**  
s. 3, 155

CBr<sub>3</sub> → COOH*Mangandioxyd, Metalloxyde*MnO<sub>2</sub>**Aether aus Halogeniden**

Cl → OR

224. p-Nitrochlorbenzol mit NaOH, MnO<sub>2</sub> u. 95%ig. Alk. 15 Stdn. unter Röhren erhitzt → p-Nitrophenetol. A: 85—90%. Der Zusatz von MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> oder Cu<sub>2</sub>O begünstigt die Reaktion. (W. B. s. B. B. Dey, T. R. Govindachari u. H. Venkata Krishna Udupa, J. Sci. Ind. Research (Indien) 4, 369 (1945) 1B, 25 (1946).)

s. a. 1, 209

*Salzsäure*

HCl

**Partieller Austausch von Chlor gegen Hydroxyl**  
**Carbostyrole**

Cl → OH

225.



2,4-Dichlorchinolin mit 6-n. HCl u. — um Verflüchtigung u. Kondensation im Kühler zu vermeiden — Dioxan, unter Röhren ca. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 4-Chlorcarbostyrol. A: fast 100%. (W. B. s. R. J. Rowlett, jr., u. R. E. Lutz, Am. Soc. 68, 1288 (1946).)

**Ketone aus ungesättigten Halogeniden**  
s. 2, 263

←

**Oxy- und Alkoxyppyrrole aus Brompyrrolcarbonsäuren**  
s. 1, 227

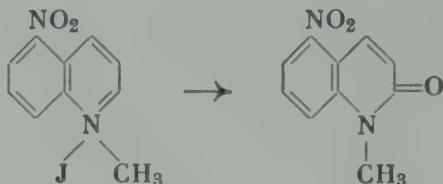
←

**Acridone aus Chloracridinen**  
s. 2, 792

←

**Kaliumferricyanid** **$K_3Fe(CN)_6$** **Carbostyryle**

226.



In eine Mischung von  $K_3[Fe(CN)_6]$  u. 10%ig. NaOH bei 60—65° unter Rühren tropfenweise eine wss. Lsg. von 5-Nitrochinolin-jodmethylektat gegeben u. nach weiterem  $\frac{1}{2}$  stdg. Rühren aufgearbeitet  $\rightarrow$  1-Methyl-5-nitrocarbostyryl. A: 94%. (A. J. Deinet u. R. E. Lutz, Am. Soc. 68, 1325 (1946).)

**Phenanthrolone**

s. 2, 264

**Ueber Zwischenprodukte****ü. Z.****Alkohole aus Halogeniden über Acetate****Hal  $\rightarrow$  OAc  $\rightarrow$  OH**

227. p-Nitrobenzylchlorid u. geschmolzenes Na-Acetat in Eisessig 8—10 Stdn. bei 160—170° Oelbadtemp. unter Rückfluß erhitzt  $\rightarrow$  p-Nitrobenzylacetat (A: 78—82%) in heißem Methanol gelöst, 15%ig. NaOH-Lsg. zuerst langsam unter Schütteln zugegeben u. 5 Min. stehengelassen  $\rightarrow$  p-Nitrobenzylalkohol (A: 64—71%). — p-Jodbenzylbromid u. K-Acetat in 95%ig. Alk. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, filtriert, zum Filtrat Kaliumhydroxyd gegeben u. 6. Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  p-Jodbenzylalkohol. A: 81—86%. (W. W. Hartmann u. E. J. Rahrs, Org. Synth. 24, 79, 81 (1944).)

**Oxoverbindungen aus Halogeniden  
über subst. Hydroxylamine**

s. 2, 265

 **$CH_2Cl \rightarrow CHO$** **Oxoverbindungen aus Halogeniden  
über Nitrone** **$\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde**

s. 1, 197

 **$\alpha$ -Ketoaldehyde**

s. 1, 198/9

**Schwefel ↑****OC ↑ S****Ohne Hilfsstoffe****o. H.****Aether****ROR**

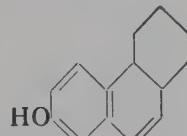
228. Na-p-Nitrophenolat mit K-Aethylsulfat in W. 16 Stdn. im Autoklaven auf 125—130° erhitzt → p-Nitrophenetol. A: 71,5%. (A. C. Roy u. T. N. Ghosh, J. Indian Chem. Soc. 22, 283 (1945).)

**Natrium****Na****Methylierung****OH → OR**

s. 2, 266

**Alkalihydroxyd****Austausch von Sulfogruppen gegen Hydroxyl****SO<sub>3</sub>H → OH**

229.



Zu geschmolzenem KOH u. ein wenig W. bei 220—230° unter Röhren Na-1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-7-sulfonat gegeben, schnell auf 300 bis 305° erhitzt u. 5 Min. dabei belassen → 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: 85—93%. (J. M. Griffing u. R. C. Elderfield, J. org. Chem. 11, 123 (1946).)

s. a. 2, 268

**Methylierung von****Zuckern**

s. 1, 228

**Phenolen**

s. 1, 229, 231; 2, 267

**schwer methylierbaren Phenolen**

230. K-2,6-Dichlor-4-nitrophenolat mit Dimethylsulfat innerhalb 20 Min. im Oelbad auf 150—155° erhitzt, 30 Min. bei dieser Temp. gerührt, nach teilweisem Abkühlen mit NaOH versetzt u. zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats 30 Min. bei 80—85° gerührt → 2,6-Dichlor-4-nitroanisol (Ausg. f. 17). A: 98%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).)

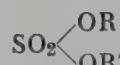
**Aethylierung von Phenolen**

s. 1, 230

<b>Methylierung von Hydroperoxyden</b>	$\text{OOH} \rightarrow \text{OOR}$
s. 1, 232	
<b>Carbonsäuren aus Thioamiden</b>	$\text{CSNR}_2 \rightarrow \text{COOH}$
s. 3, 141	
<i>Natriumalkoholat</i>	<i>NaOR</i>
<b>Anhydrozucker</b>	$\leftarrow$
s. 2, 269	
<i>Natriumsalze</i>	$\text{Na}^+$
<b>Aether</b>	$\text{ROR}$
s. 3, 228	
<b>Carbonsäureester</b>	$\text{COOR}$
s. 2, 270	
<i>Kaliumcarbonat</i>	$\text{K}_2\text{CO}_3$
<b>Methylierung</b>	$\text{ROH} \rightarrow \text{ROR}$
s. 2, 271/2	
<b>i-Aether aus Tosylderivaten bei gleichzeitiger Umlagerung</b>	$\leftarrow$
s. 3, 596	
<i>Natriumacetat</i>	$\text{Na(CH}_3\text{COO)}$
<b>Epimerisierung gesättigter Sterine</b>	$\leftarrow$
s. 1, 233	
<i>Bariumhydroxyd</i>	$\text{Ba(OH)}_2$
<b>Anhydrozucker aus Sulfaten</b>	$\leftarrow$
s. 2, 273	
<i>Quecksilber(I)-chlorid u. Cadmiumcarbonat</i>	$\text{HgCl/CdCO}_3$
<b>Spaltung von Mercaptalen</b>	$\text{C(SR)}_2 \rightarrow \text{CO}$
s. 2, 274	
<i>Chloressigsäure</i>	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$
<b>Austausch von Sulfhydryl gegen Hydroxyl</b>	$\text{SH} \rightarrow \text{OH}$
s. 2, 275	

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Carbonsäuren aus Thioamiden**  
s. 2, 181 $CSNR_2 \rightarrow COOH$ *Bromwasserstoffsäure* $HBr$ **Austausch von Alkylthiogruppen  
gegen Hydroxyl**  
s. 2, 276 $SR \rightarrow OH$ **Kohlenstoff ↓**      **OC  $\downarrow$  C***Ohne Hilfsstoffe**o. H.* **$\beta$ -Diäthylaminoäthylester von  
Thiazolcarbonsäuren**

←

**Umesterung**  
s. 2, 277**Schwefelsäureester**

231.

Neutrale Schwefelsäureester von mehrwertigen Alkoholen können durch Einwirkung von Chlorameisensäureestern auf saure Schwefelsäureester erhalten werden. B: Pentaerythrit-tetrasulfat mit Chlorameisensäuremethylester langsam auf 100° erhitzt u. weitere 15 Stdn. bei dieser Temp. belassen → Pentaerythrit-tetramethylsulfat. A: 82%. (W. B. s. M. Y. Kraft, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 677 (1946).)

**Alkylorthosilicate**

←

232.



Aethylorthosilicat u. Allylalkohol unter ständiger Entfernung des entstehenden Aethylalkohols durch Destillation, 20 Stdn. erhitzt → Allylorthosilicat. A: 91%. — Falls die Alkoholyse nicht ohne Hilfsstoff fortschreitet, kann sie durch Zusatz von trockenem HCl oder  $SiCl_4$  gefördert werden. (W. B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 73 (1946).)

**Alkylfluorsilicate**

←

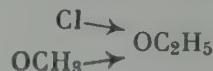
233. Triäthylfluorsilicat mit n-Butanol erhitzt, wobei der entstandene Aethylalkohol abdestilliert wurde → Tri-n-butyl-fluorsilicat. A: 59%. (W. B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 76 (1946).)

*Natronlauge**NaOH***Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Halogenketonen  
über Pyridiniumsalze** $\text{COCH}_2\text{Br} \rightarrow \text{COOH}$ **Abbau um 1 C-Atom**

s. 2, 833

**Indol- und Pyrrolcarbonsäuren**

s. 1, 789

*Natriumalkoholat**NaOR***Austausch von Chlor und Methoxyl  
gegen Aethoxyl**

s. 2, 278

**Alkylorthosilikate**

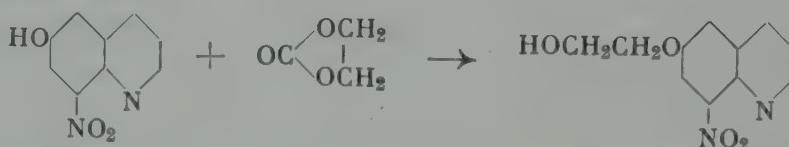
s. 3, 235

←

*Kaliumcarbonat**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* **$\beta$ -Oxyäthyl-äther**

ROR

234.



6-Oxy-8-nitrochinolin, Aethylencarbonat u. wasserfreies  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2 Std. auf ca. 95° erhitzt → 6-( $\beta$ -Oxyäthoxy)-8-nitrochinolin. A: 86,4%. (L. H. Cretcher u.a., Am. Soc. 68, 781 (1946). W. B. s. 69, 1952 (1947).)

*Silberoxyd**Ag<sub>2</sub>O***Carbonsäuren aus Aethylenderivaten über Ozonide** $\text{C:C} \rightarrow \text{COOH}$ 

s. 1, 143

*Zink**Zn***Oxoverbindungen aus Aethylenderivaten über Ozonide** $\text{C:C} \rightarrow \text{CO}$ 

s. 1, 141

*Aluminiumchlorid, Alkoholate*

←

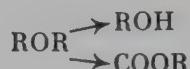
**Alkylorthosilicate**

←

235. Gegenseitige Umesterung von Alkylsilicaten u. mit Carbonsäureestern können in Ggw. von Katalysatoren wie  $\text{AlCl}_3$ , Al-Aethylat, Sb-Aethylat u. a. bei Entfernung des flüchtigen Reaktionsprodukts praktisch quantitativ durchgeführt werden. (B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 77 (1946).) Umesterung mit Na-Alkoholat, s. B. Helferich u. W. Reimann, (Chemie) B. 80, 163 (1947).

*Aluminiumbromid, Acetylpyridiniumchlorid*

**Spaltung von Phenoläthern**  
**Phenoester aus Phenoläthern**  
 s. 1, 234



*N-Methylmorpholin*

**Benzoylierung mit  $\omega$ -Trichloracetophenon**  
 s. 2, 460



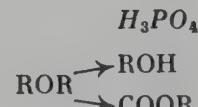
*Siliciumtetrachlorid*

**Alkylorthosilicate**  
 s. 3, 233



*Phosphorsäure*

**Spaltung von Phenoläthern**  
**Phenoester aus Phenoläthern**  
 s. 1, 234



*Ozon*

**Abbau von Ketonen um 2 C-Atome**  
 s. 2, 494



*Schwefelsäure*

**Cumarinring**  
 s. 1, 591



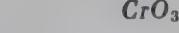
*Vanadinpentoxyd*

**Katalytische Oxydation von  
 leichtflüchtigen organischen  
 Verbindungen**  
 s. 1, 235



*Chromsäure*

**Aldehyde aus Aethylenderivaten**  
 s. 1, 236



**Carbonsäuren aus Aethylenderivaten**



**Barbier-Wielandscher Abbau von Gallensäuren**  
 s. 1, 752; 3, 733

**Oxydativer Abbau  
 von Methylketonen**  
 s. 2, 280



**von Carbonsäuren**

s. 3, 733

**von Seitenketten**

s. 2, 281

*Permanganat* $MnO_4^-$ **Aldehyde aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow CHO$ 

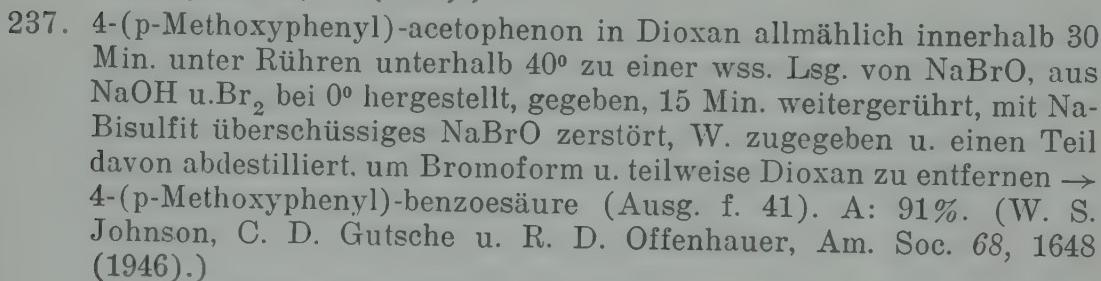
s. 1, 236

**Carbonsäuren aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow COOH$ 

s. 3, 156

*Hypohalogenite**Halogen***Carbonsäuren aus Methylketonen** $COCH_3 \rightarrow COOH$ **Abbau um 1 C-Atom**

Mesityloxyd u. K-Hypochlorit in Dioxan-W. innerhalb 3—4 Stdn. unter zeitweisem Rühren u. Kühlen umgesetzt u. hierauf das überschüssige Hypochlorit mit Na-Bisulfit zerstört  $\rightarrow \beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure. A: 49—53%. (L. I. Smith, W. W. Prichard u. L. J. Spillane, Org. Synth. 23, 27 (1943).)



s. a. 1, 237; 2, 283; Thiophencarbonsäuren mit NaClO s. H. D. Hartough u. L. C. Conley, Am. Soc. 69, 3096 (1947).

**Oxydativer Abbau von Seitenketten**

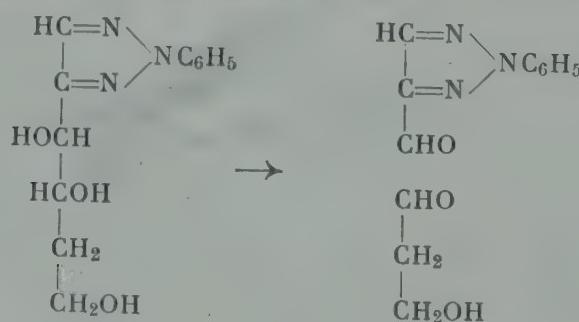
←

s. 1, 239

*Perjodsäure und Perjodat* $JO_4^-$ **Oxydative Spaltung der Kohlenstoff-Kette**

←

238.



2-Phenyl-5'-desoxy-l-sorbosotriazol (Darst. s. 254) mit 1,05 Mol NaJO<sub>4</sub> in W. bei 25° 16 Stdn. geschüttelt → 2-Phenyl-4-formyl-osotriazol (A: 95%) u. β-Oxypropionaldehyd (A: 80% als Dimedonderivat). (P. P. Regna, Am. Soc. 69, 246 (1947).)

### Oxydativer Abbau von Seitenketten

s. 1, 240

#### Abbau zu Aldehyden

s. 1, 241; 2, 285

### Abbau von Polysacchariden

s. 2, 284



*Salzsäure*

*HCl*

### Gemischte Acetale

s. 2, 282



### Alkylorthosilicate

s. 3, 232



*Nickel*

*Ni*

### Oxoverbindungen aus Ozoniden

s. 1, 142



*Ueber Zwischenprodukte*

*ü. Z.*

### Lösung der Aetherbindung



### Carbonsäureester und offene Aether aus cycl. Aethern

s. 1, 242



### Oxoverbindungen und Carbonsäuren aus Aethylenderivaten über Ozonide

s. 1, 141/3

### Carbonsäuren aus Methylketonen



#### Abbau um 1 C-Atom

s. 1, 243

### Carbonsäuren aus Acetonitrilen



#### Abbau um 1 C-Atom

s. 1, 244

### Arylpolyacylglycoside



#### Umacylierung

239. Optisch reine, nicht kristallisierbare Arylpolyacylglykoside kann man dadurch erhalten, daß man optisch reine kristalline Arylpolyacyl-

glykoside nach Zemplén, B. 62, 1613 (1929) desacyliert u. hierauf wieder acyliert.

B: Phenyl-tetraacetyl- $\alpha$ -d-glukosid mit einem Stückchen Na in Methanol innerhalb 1 Stde. desacyliert u. hierauf mit Propionsäureanhydrid in Pyridin umgesetzt → Phenyl-tetrapropionyl- $\alpha$ -d-glucosid. A: 88%. (W. B. s. C. D. Hurd u. W. A. Bonner, J. org. Chem. 10, 603 (1945).)

## Abgabe

### Wasserstoff ↑

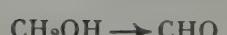
OC ↑ H

*Silber-Kupfer**Ag-Cu*

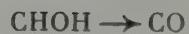
**Aldehyde aus prim. Alkoholen**  
s. 1, 155

*Aluminiumalkoholat**Al(OR)<sub>3</sub>*

**Aldehyde aus prim. Alkoholen**  
s. 1, 157

*Aluminium-isopropylat*

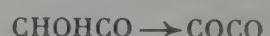
**Ketone aus sek. Alkoholen bei  
gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung**  
s. 2, 286

*Aluminium-phenolat*

**Ketone aus sek. Alkoholen**  
s. 1, 158

*Kupferacetat**Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>*

**Oxydation empfindlicher Acyloine**  
s. 2, 287

*Fehlingsche Lösung*

←

**Benzile aus Benzoinen**  
s. 1, 156

*Stickstoffoxyde*

←

**Aldehyde aus prim. Alkoholen**  
s. 1, 160



**Chinone aus Hydrochinonen**

←

s. 1, 161

*Wasserstoffperoxyd* $H_2O_2$ **Flavone aus Chalkonen**

○

s. 1, 245

*Selendioxyd* $SeO_2$ 

s. 2, 288

*Chromit*

←

**Oxo- aus Oxyverbindungen** $CHOH \rightarrow CO$ 

s. 1, 165

*Kupferchromit* $CuCr_2O_4$ 

240. Prim. u. sek. Alkohole können mit einem  $CuO, Cr_2O_3$ -Katalysator auf Celit Kieselgur niedergeschlagen, zu den entsprechenden Aldehyden u. Ketonen mit Ausbeuten von 20—80% dehydriert werden. B: 2-Methylbutanol-1 3,6 Stdn, bei 325—335° → 2-Methylbutanal. A: 63%. — 4-Methylpentanol-2 2,6 Stdn. bei 300—310° → 4-Methylpentanon-2. A: 80%. (W. B. s. R. E. Dunbar u. M. R. Arnold, J. org. Chem. 10, 501 (1945).)

*Chromsäure* $CrO_3$ **Ketone aus sek. Alkoholen**

s. 1, 167

**Acetylenketone**

s. 2, 289/91

**Partielle Oxydation**

s. 2, 292

 $Br_2$ *Brom*

←

**Lactone aus inneren Halbacetalen**

s. 2, 293

 $BrO_3^-$ *Bromat***Benzile aus Benzoinen**

s. 2, 622

 $CHOHCO \rightarrow COCO$ *Eisen(III)-sulfat* $Fe_2(SO_4)_3$ **Chinone aus Hydrochinonen**

←

241. Brom-m-xylohydrochinon in Ggw. von  $Fe_2(SO_4)_3$  u. HCl mit Wasserdampf destilliert → Brom-m-xylochinon. A: 84%. (L. I. Smith u. P. F. Wiley, Am. Soc. 68, 894 (1946).)

*Eisen(III)-chlorid* $FeCl_3$ **Tokopherol-Synthese**

s. 1, 678

**Sauerstoff ↓****OC↑O***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Furanringschluß**

s. 2, 294

**Pyridin** $C_5H_5N$ **Carbonsäureanhydride aus Carbonsäuren**

s. 2, 295

 $CO \cdot O \cdot OC$ **Kaliumacetat** $K(CH_3COO)$ **Oxazolone**

s. 3, 325

**Essigsäure** $CH_3COOH$ **Pyranringschluß**

s. 2, 663

**Salzsäure** $HCl$ **Octahydroxanthene als Derivate****von Aldehyden**

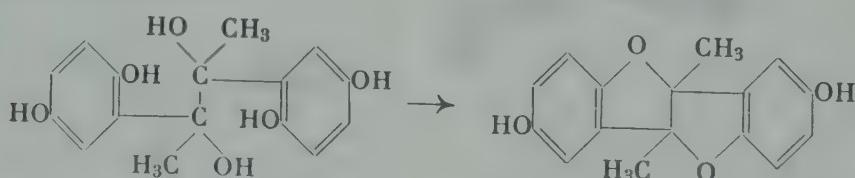
s. 3, 634

**Bromwasserstoffsäure** $HBr$ **Tokopherol-Synthese**

s. 1, 678

**Cumarano-cumarane**

242.



500 mg  $\beta,\gamma$ -(2,5,2',5'-Tetraoxydiphenyl)- $\beta,\gamma$ -dioxybutan in Ae. dispergiert, HBr-Gas bis zur Sättigung eingeleitet u. nach 2 Tagen aufge-

arbeitet → 350 mg  $\alpha$ -2,3-Dimethyl-5,5'-dioxycumarano-3',2':2,3-cumaran. (W. B. s. G. J. Gie, Ark. Kemi 19A, Nr. 11 (1945).)

**Eisen(II)-sulfat**

**Ketone aus Peroxyden**  
s. 1, 246

$FeSO_4$



## Stickstoff ↑

OC ↑ N

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Dinitrophenylurethane**  
s. 1, 247



**Ammoniak**

NH<sub>3</sub>

**Azaphenoxazine**  
s. 2, 407

○

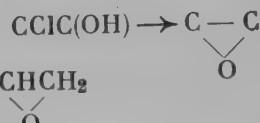
## Halogen ↑

OC ↑ Hal

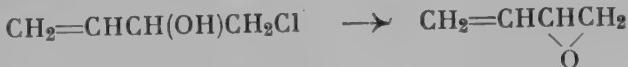
*Natronlauge*

$NaOH$

**Oxidoverbindungen aus Halogenhydrinen**



243.



2,5%ig. wss. 1-Chlor-3-butene-2-ol bei Zimmertemp. mit 50%ig. NaOH versetzt → 3,4-Epoxy-1-butene. A: 87%. (R. G. Kadesch, Am. Soc. 68, 46 (1946). W. B. s. Am. Soc. 68, 41 (1946).)

**Natriumalkoholat**

$NaOR$

s. 2, 296

**Cyclische Aether**

←

s. 1, 248

## Kohlenstoff ↑

OC ↑ C

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Aldehyde aus  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren**



s. 1, 249

*Elektrolyse***Elektrolytische Oxydation**

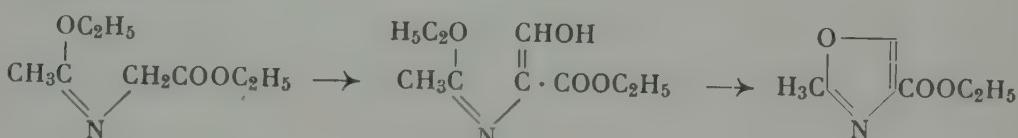
244.



Chinolin mit Pt-Elektroden in 75%ig.  $H_2SO_4$  in Ggw. von etwas  $V_2O_5$  als Anolyt und 20%ig.  $H_2SO_4$  als Katholyt bei 70—90° mit einer Stromdichte von 0,04—0,1 A/cm<sup>2</sup> u. 3,2—3,5 V 168 Stdn. elektrolysiert → Chinolinsäure. A: 77%. (W. B. s. M. Kulka, Am. Soc. 68, 2472 (1946).)

**Essigsäure** $CH_3COOH$ **Oxazole****Formylierung**

245.



Durch Kochen mit Dioxan (s. Original) gereinigtes Kalium in Ae. mit Alk. versetzt, die entstandene Lsg. mit Ae. verdünnt, unter 0° abgekühlt u. eine Mischung von  $\alpha$ -Aethoxyäthyliden-aminoessigsäureäthylester u. Ameisensäureäthylester zugegeben → K- $\alpha$ -( $\alpha$ -Aethoxyäthyliden-amino)- $\beta$ -oxyacrylsäureäthylester (A: 87%) innerhalb 10 Min. zu kochender Essigsäure gegeben u. im Vakuum destilliert → 2-Methyl-oxazol-4-carbonsäureäthylester (A: 75%). (W. B. s. J. W. u. R. H. Cornforth, Soc. 1947, 96.)

**Wasserstoffperoxyd** $H_2O_2$ **Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Ketoaldehyden**  
s. 2, 297 $COCHO \rightarrow COOH$ **Perjodat** $JO_4^-$ **Aldehyde aus 1,2-Glykolen**  
s. 2, 299 $CH(OH)CH_2OH \rightarrow CHO$ **Salzsäure** $HCl$  **$\alpha$ -Pyrone**  
s. 2, 298**Jodwasserstoffsäure** $HJ$ **3-Alkylchromone**  
s. 1, 250

## Herstellung der N—N-Bindung

### Austausch

#### **Wasserstoff $\uparrow$**

#### **NN $\uparrow\downarrow$ H**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Nitramine**



s. 1, 251

**Natriumnitrit**



**Nitrosamine**



246.



Di-( $\beta$ -carbäthoxyäthyl)-amin-hydrochlorid mit einem 20%ig. Ueberschuß von  $\text{NaNO}_2$  in W. 45 Min. auf 80° erhitzt  $\rightarrow$  N-Nitroso-di-( $\beta$ -carbäthoxyäthyl)-amin. A: 85%. (S. M. McElvain u. G. Stork, Am. Soc. 68, 1049 (1946).)

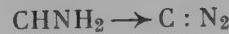
s. a. 1, 254

**N-Aminochinoline aus Chinolinen**

**über N-Nitrosochinoline**

s. 1, 255

**Diazoverbindungen aus Aminen**



247.



Glycin-äthylester-hydrochlorid u. Na-Aacetat in W. unterhalb 2° unter Röhren mit  $\text{NaNO}_2$  in W. versetzt u. vorsichtig aufgearbeitet  $\rightarrow$  Diazoessigsäure-äthylester. A: 85%. (E. B. Womack u. A. B. Nelson, Org. Synth. 24, 56 (1944).)

**Diazoniumsalze**



s. 1, 256

**Verbessertes Verfahren zur Darstellung  
von Benzoldiazoniumsalzen**



s. 1, 257

**Diazoniumborfluoride**



s. 1, 258

**Diazoniumeisenkomplexsalze**  
s. 2, 526

**Diazoniumcobaltinitrite**  
s. 1, 259

**Diazoxyde und Chinone aus Aminophenolen**  
s. 2, 300



**Azide aus Hydrazinen**



Phenylhydrazin tropfenweise unter Röhren u. Kühlen mit Eis-Kochsalz innerhalb 5—10 Min. zu HCl gegeben, unter fortgesetztem Röhren u. Kühlen Ae., tropfenweise unterhalb 5° eine wss. Lsg. von techn. NaNO<sub>2</sub> innerhalb 25—30 Min. zugefügt u. vorsichtig aufgearbeitet → Phenylazid. A: 65—68%. (R. O. Lindsay u. C. F. H. Allen, Org. Synth. 22, 96 (1942).)

**Carbonsäureazide aus Hydraziden**  
s. 1, 260



**Indazole**  
s. 1, 321



**Cinnoline**  
s. 2, 301

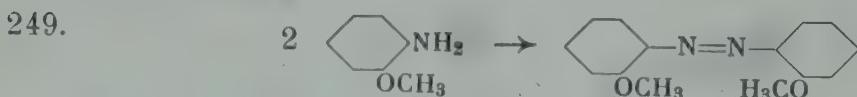
**Der Einfluß der Substituenten auf die Widmann-Störmer'sche Cinnolinsynthese**  
s. 1, 322

**Triazole**  
s. 1, 262/4

**Kupfer(I)-salze**



**Symm. Azoverbindungen aus Aminen**  
Dimerisierung



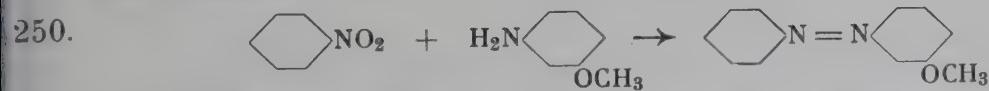
Bei schneller Zugabe von Diazoniumsalz-Lsgn. zu Cu(I)-Salzen kann man symm. Azoverbindungen erhalten. — B: 2-Methoxyanilin in HCl mit NaNO<sub>2</sub> bei 0° diazotiert, mit Eiswasser verdünnt, filtriert, schnell innerhalb 5 Min. zu Cu(I)-Salz aus CuSO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> u. Hydroxylamin-chlorhydrat in W. gegeben u. nach 1 Stde. aufgearbeitet → 2,2'-Dimethoxyazobenzol. A: 80%. (W. B. s. B. M. Bogoslovskij, J. Gen. Chem. (UdSSR.), 16, 193 (1946).)

<i>Calciumcarbonat</i>	$CaCO_3$
<b>Arylazophenole aus Aminen</b>	←
s. 2, 343	
<i>Essigsäure</i>	$CH_3COOH$
<b>Azoxyverbindungen</b>	$N = N$    O
s. 2, 302	
<i>Zinn(II)-chlorid</i>	$SnCl_2$
<b>Hydrazine aus Aminen</b>	$NH_2 \rightarrow NHNH_2$
s. 2, 304	
<i>Schweifeldioxyd</i>	$SO_2$
s. 1, 261	

### Sauerstoff ↑ NN $\ddagger$ O

<i>Elektrolyse</i>	↖
<b>Azoverbindungen, die sich mit den üblichen Mitteln nicht darstellen ließen, aus o- und p-Nitrophenol</b>	$2 RNO_2 \rightarrow RN=NR$
s. 1, 252	
<i>Natronlauge</i>	$NaOH$

### Azoverbindungen aus Nitroverbindungen und Aminen ←



In eine Mischung von Nitrobenzol u. m-Anisidin bei 170—175° innerhalb 30 Min. fein pulverisiertes NaOH eingetragen u. noch 20 Min. auf 180—185° erhitzt → m-Methoxyazobenzol. A: 55%. (W. B. s. M. Martynoff, C. r. 223, 747 (1946).)

### Natriumcarbonat $Na_2CO_3$

### Triazene $\bigcirc$

s. 1, 607

### Natriumacetat $Na(CH_3COO)$

### Stabilisieren von Diazoniumsalzen mit Piperazin ←

s. 1, 253

Zink

Zn

Symm. Azoverbindungen aus Nitroverbindungen  
Verdopplung des Molekülgerüsts



251. Nitrobenzol mit Zn-Staub in wss.-methanol. NaOH 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Azobenzol. A: 84—86%. (H. E. Bigelow u. D. B. Robinson, Org. Synth. 22, 28 (1942).)

Essigsäure

CH<sub>3</sub>COOH

Azoverbindungen aus Aminen und  
Nitrosoverbindungen



Eine Lsg. von p-Aminobenzoësäure in Eisessig mit Nitrosobenzol versetzt, bis zur Lsg. geschüttelt u. verschlossen 12 Stdn. bei Zimmer-temp. stehengelassen  $\rightarrow$  p-Phenylazobenzoësäure (Ausg. f. 454). A: 61—70%. (H. D. Anspon, Org. Synth. 25, 86 (1945).)

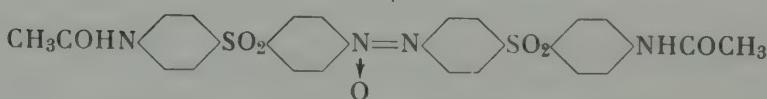
s. a. 1, 265; 2, 303

gleichzeitig Azoxyverbindungen  
s. 2, 302

Sauerstoff

O<sub>2</sub>

Azoxyverbindungen aus Hydroxylaminen



1,5 g 4-Acetylamino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon in Methanol-W. in Ggw. von etwas Na-Bicarbonat über Nacht stehengelassen, wobei Oxydation durch Luftsauerstoff eintritt  $\rightarrow$  1,4 g 4,4'-Bis-(p-acetylaminobenzylsulfonyl)-azoxybenzol. — Die Reaktion kann auch in wss. Pyridin durchgeführt werden. (E. L. Jackson, Am. Soc. 68, 1438 (1946).)

Stickstoff ↑

NN  $\rightleftharpoons$  N

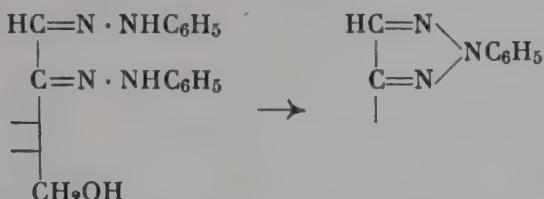
Kupfersulfat

CuSO<sub>4</sub>

Osotriazole aus Osazonen



254.

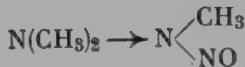


*l*-Arabinose-phenylosazon mit CuSO<sub>4</sub> in W. bis zur Lsg. des Osazons u. hierauf weitere 15 Min. gekocht, abgekühlt, filtriert, Cu<sup>++</sup> als Sulfid entfernt u. das Filtrat mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert → *l*-Arabinose-phenylosotriazol. A: 72%. (W. B. s. W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 1766 (1946); 67, 939 (1945); 69, 1461 (1947).) Entsprechend: 5-Desoxy-*l*-sorbose-phenylosazon (Darst. s. 326) → 5-Desoxy-*l*-sorbose-phenylosotriazol (Ausg. f. 238). A: 83%. (P. P. Regna, Am. Soc. 69, 246 (1947).)

*Jod**J<sub>2</sub>***Symm. Hydrazide**

←

s. 1, 266

**Kohlenstoff** ↓NN  $\uparrow\downarrow$  C**Nitrosamine aus tert. Aminen**

s. 1, 346

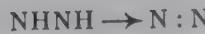
**Abgabe**NN  $\uparrow\downarrow$  H**Wasserstoff** ↓*HgO**Quecksilberoxyd***Diazoverbindungen aus Hydrazonen**

←



255.

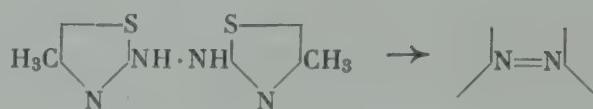
Benzophenon-hydrazon (Darst. s. 307) mit gelbem HgO u. Petroläther in einer Druckflasche 6 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt → Diphenyldiazomethan (Ausg. f. 177). A: 89—96%. (L. I. Smith u. K. L. Howard, Org. Synth. 24, 53 (1944).)

*Bleidioxyd**PbO<sub>2</sub>***Azo- aus Hydrazoverbindungen**

s. 2, 305

*Natriumnitrit*NaNO<sub>2</sub>

256.



4,4'-Dimethyl-hydrazo-thiazol-(2,2')-hydrochlorid in W. mit einer wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzt → 4,4'-Dimethylazo-thiazol-(2,2'). Roh-A: 90%. (W. B. s. D. Markees, M. Kellerhals u. H. Erlenmeyer, Helv. 30, 304 (1947).)

**Sauerstoff ↑**

NN ↑ O

*Natriumsulfid*Na<sub>2</sub>S**Cinnolinoxyde**

○

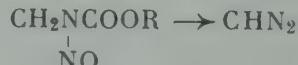
s. 2, 340

**Kohlenstoff ↑**

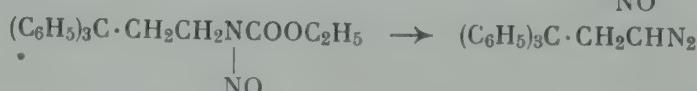
NN ↑ C

*Natriumalkoholat*

NaOR

**Diazoverbindungen aus Nitrosourethanen**

257.



7.1 g N-Nitroso-N-(3,3,3-triphenylpropyl)-carbaminsäureäthylester mit Na in Ae.-Alk. unter Eis-Salz-Kühlung u. Feuchtigkeitsausschluß mehrere Stdn. stehengelassen u. hierauf das Lösungsmittel bei 0° mit Hilfe eines trockenen Luftstroms entfernt → 5,3 g 1-Diazo-3,3,3-triphenylpropan. (L. Hellerman u. R. L. Garner, Am. Soc. 68, 819 (1946).)

*Acetanhydrid*(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O**Triazole**

○

258.



Diacetyl-monoxim- $\alpha,\alpha$ -äthylphenylhydrazone tropfenweise unter Rühren so zu heißem Acetanhydrid gegeben, daß ständig Aethylacetat abdestilliert → 1-Phenyl-3,4-dimethyl-1,2,5-triazol. A: 83%. (R. F. Coles u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 1799 (1946).)

## Herstellung der N-Hal-Bindung

### Austausch

**Wasserstoff  $\downarrow$**

*Natriumacetat*

**Austausch von N-Wasserstoff  
gegen N-Chlor**

59.



p-n-Octyloxybenzolsulfonamid in 10%ig. NaOH unter Rühren mit 2-n. NaOCl versetzt  $\rightarrow$  Na-p-n-Octyloxybenzolsulfonchloramid. A: 88%. (W. B., auch über die Dichlorverbindungen, s. W. E. Hanby u. H. N. Rydon, Soc. 1946, 865.)

s. a. 2, 306

**Hypochlorit**

260.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{NHCl}$

1 g  $\beta,\beta,\beta$ -Triphenyläthylamin-hydrochlorid mit der äquivalenten Menge KOCl in verd. HCl bei  $0^\circ$   $\rightarrow$  0,99 g N-Monochlor- $\beta,\beta,\beta$ -triphenylamin. (W. B. s. L. Hellermann, Am. Soc. 68, 825 (1946).)

s. a. 3, 413

**Chinonchlorimide aus**

**p-Nitrophenolen**

s. 1, 267

**NHal  $\leftrightarrow$  H**

*Na(CH<sub>3</sub>COO)*

$\leftarrow$

$\text{ClO}^-$

## Herstellung der N—S-Bindung

### Austausch

#### Sauerstoff $\downarrow$

NS  $\downarrow\!\!\downarrow$  O

*Acetanhydrid*

$(CH_3CO)_2O$

**Sulfylimine**

$\rangle SO \rightarrow \rangle S : NSO_2$

s. 1, 268

*Ueber Zwischenprodukte*

$\ddot{u}. Z.$

**Die Identifizierung von  
Arylaminosulfonsäuren**

←

**Austausch von Aminogruppen  
gegen Chlor**  
s. 2, 307

#### Halogen $\downarrow$

NS  $\downarrow\!\!\downarrow$  Hal

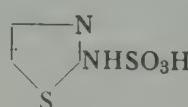
*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Sulfaminsäuren**

NHSO<sub>3</sub>H

261.



2-Aminothiazol in CCl<sub>4</sub> unter Eiskühlung u. Röhren tropfenweise mit Chlorsulfonsäure versetzt u. 1 Stde. bei Zimmertemp. weitergerührt → 2-Thiazolylsulfaminsäure. A: 66%. (W. B. s. C. D. Hurd u. N. Kharasch, Am. Soc. 68, 653 (1946).)

**Sulfonsäureamide aus Sulfonsäurechloriden**  
s. 1, 269

SOCl → SO<sub>2</sub>NH ·

**Sulfonsäureamide aus Sulfinsäurechloriden**  
s. 2, 308/9; 3, 24, 511

SO<sub>2</sub>Cl → SO<sub>2</sub>NH ·

**N, N'-disubst. Taurinamide**  
s. 2, 310

**Sulfonyliminoäther**  
s. 1, 270



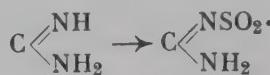
*Natronlauge*

*NaOH*

**Sulfonsäureamide**  
s. 1, 271



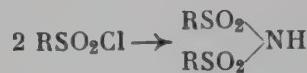
**Sulfonylamidine**  
s. 1, 272



**Sulfanilylguanidine**  
s. 2, 457

←

**Bis-(alkylsulfonsäure)-imide,  
Disulmide**  
s. 1, 273



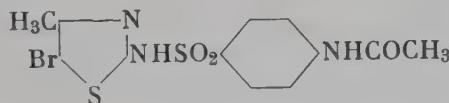
*Pyridin*

*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N*

**Sulfonsäureamide**  
s. 2, 312, 428



**Sulfanilylamine**



262.

2-Amino-5-brom-4-methylthiazol u. Acetylsulfanilyl-chlorid in Pyridin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 37—40° erwärmt u. dann 2 Stdn. bei Zimmer-temp. stehengelassen → 2-(N<sub>4</sub>-Acetyl-sulfanilamido)-5-brom-4-methylthiazol. A: 82%. — Gewisse Verbindungen, z. B. 2-Amino-5-halogenpyrimidine, erfordern höhere Temp. als üblich, z. B. 80 bis 90°. (W. B. s. J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 453 (1946).)

s. a. 1, 274—6; 2, 311

**Indol-acetylsulfanilylamine**

s. 2, 313

## Herstellung der N—Ü-Bindung

### Austausch

**Wasserstoff ↑**

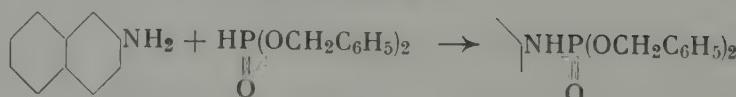
**NÜ ↔ H**

*Polyhalogenalkane*

**Phosphorylierung**  
von Aminen  
s. 2, 314

von Aminen und Oxyverbindungen

263.



Zur Phosphorylierung mit Dialkylphosphiten scheint von verschiedenen Polyhalogenverbindungen  $\text{CCl}_3\text{Br}$  für präparative Zwecke am geeignetsten zu sein. Man kann damit sogar ar. Amine direkt phosphorylieren u. in Ggw. einer geeigneten tert. Base auch Aethylalkohol. — Verfahren: Dibenzyl- oder ein anderes Dialkylphosphit mit  $\text{CCl}_3\text{Br}$  u. einem Amin in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Bzl. oder Aethylacetat, 18 Stdn. bei Zimmertemp. stehenlassen. — B: Dibenzylphosphit u.  $\beta$ -Naphtylamin  $\rightarrow$  Dibenzyl- $\beta$ -naphtylaminophosphonat. A: 93%. (W. B. s. F. R. Atherton u. A. R. Todd, Soc. 1947, 674.)

**Halogen ↑**

**NÜ ↔ Hal**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Aminodialkylphosphonate**  
s. 2, 481

*Pyridin, Natriumsalze*

**Phosphorylierung von Aminen und Oxyverbindungen**  
s. 2, 315

## Herstellung der N—C-Bindung

### Aufnahme

#### Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff

NC ↓ ON

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Oxazole



s. 2, 316

#### Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff

NC ↓ OC

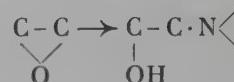
Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Neue Darstellungsmethode von  
sek. und tert. Aminen

s. 2, 692

#### Aminoalkohole aus Oxidoverbindungen



s. 2, 319

#### N-subst. Aminoalkohole

s. 1, 277/8; 2, 317/8; 3, 362

#### Oxycarbonsäureamide aus Lactonen



264.



$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolacton mit fl. NH<sub>3</sub> 4 Stdn. im Einschlußrohr erhitzt  
 $\rightarrow$   $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenylbutyramid. A : 92%. (R. R. Russell u. C. A. Vander  
Werf, Am. Soc. 69, 11 (1947).)

s. 2, 320; 3, 24

#### Charakterisierung von Zuckern als Aldonsäurehydrazide

s. 2, 321



*Natriumäthylat*

NaOR

**Barbitursäuren**

s. 1, 315

*Kaliumcarbonat*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Carbonsäure-methylol-amide aus Carbonsäureamiden***Phosphorsäure*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**Acylierung von Aminen**

NH → NAc

s. 1, 279

**Anlagerung an Stickstoff**

NC ↓ NN

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Triazol-o-dialdehyde**

s. 1, 290

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff**

NC ↓ NC

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Carbonsäureamide aus Carbonsäureimiden**

s. 2, 322

**Sek. Carbonsäureamide aus Nitrilen und Carbonsäuren**

CN → CONHCOR

s. 1, 280

**Xenylharnstoffe aus Derivaten von Aminen**

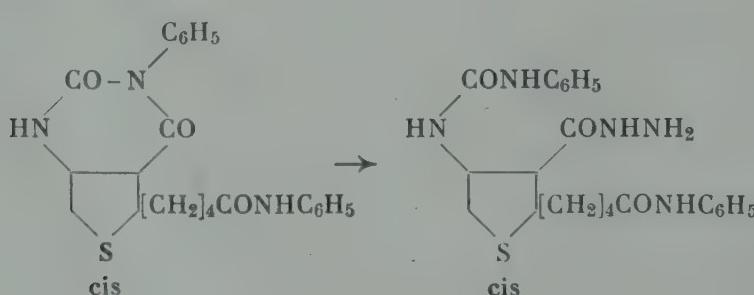
s. 2, 323

**Isatinring-Oeffnung**

s. 1, 281

**Uracilring-Oeffnung**

265.



3-Phenyl-6-( $\delta$ -carbanilidobutyl)-5,6,8,9-tetrahydrothieno [3,4,e,cis] uracil u. 100%ig. Hydrazinhydrat unter Schütteln 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carbanilidobutyl-(4)-uranilinothiophan-cis-3-carboxhydrazid (Aus. f. 409). A : 95 %. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947).)

**Amidine aus Nitrilen**  
s. 1, 282



**Biurete**  
s. 1, 283



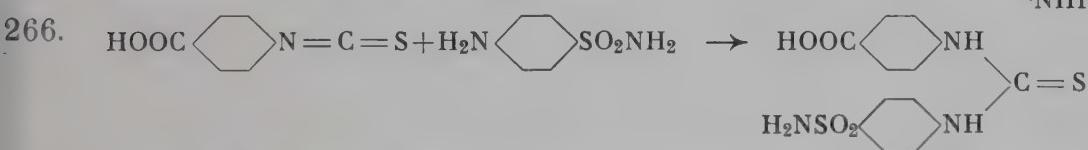
**Guanidine aus Cyanamiden und Aminen**  
s. 2, 324; 3, 396



**Diguanide**  
s. 2, 325



**Thioharnstoffe aus Isothiocyanaten**



p-Isothiocyanbenzoësäure u. Sulfanilamid in trockenem Aceton 40 Stdn. gekocht, wobei das Reaktionsprodukt mehrmals entfernt wurde, um Stossen zu vermeiden  $\rightarrow$  4-carboxy-4'-sulfonamido-thiocarbanilid. A : 94 %. (W. B. s. L. R. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 2506 (1946).)  
s. a. 1, 284

**Hydrazone aus Azinen**  
s. 1, 615



**Pyrazolone**  
s. 3, 268



**Thiazoline**  
s. 1, 490

*Lithium*

*Li*

**Triazine**  
s. 1, 285



*Natronlauge*

*NaOH*

**Harnstoffe aus Aminen**



267. Eine Lsg. von trans-3-Aminothiophan-4-carbonsäure in 0,5-n. NaOH bei 0° mit Phenylisocyanat verrührt u. hierauf auf dem Dampfbad erhitzt.

wärmt, um überschüssiges Isocyanat zu zerstören → trans-4-Uranilino-thiophan-3-carbonsäure (Ausg. f. 404). A : 86 %. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 180 (1947).)

### Pyrazolone

268.



Alkylecyanacethydrazide werden mit 40 %ig. NaOH behandelt, wobei Selbsterwärmung eintritt, oder man läßt sie mehrere Wochen bei Zimmer-temp. stehen u. kann das Reaktionsprodukt dann leichter reinigen → 4-Alkyl-3-aminopyrazolone. A : ca. 100 %. P. E. Gagnon u. a., Can. J. Research 25 B, 28 (1947). Methode mit NaOH s. B. Hepner u. S. Fajersztein, Bl. 4, 854 (1937).)

*Natriumalkoholat*

*NaOR*

### Purine

s. 1, 398

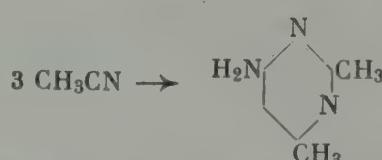
### Pyrimidine

s. 1, 360, 605

*Kaliumalkoholat*

*KOR*

269.



Frisch dargestelltes K-Methylat u. frisch gereinigtes Acetonitril 5 Stdn. auf 140° erhitzt → 4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin. A : 67–70 %. (A. R. Ronzio u. W. B. Cook, Org. Synth. 24, 6 (1944).)

*Kaliumcyanat*

*KCNO*

### Uramidoderivate von Aminen

s. 3, 746

*N·CONH<sub>2</sub>*

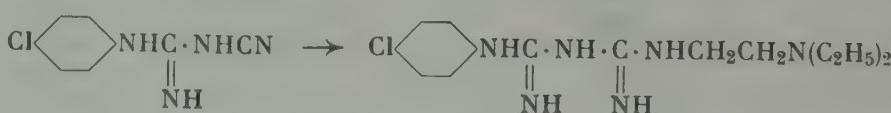
*Kupfersulfat*

*CuSO<sub>4</sub>*

### Diguanide aus Cyanguanidinen

←

270.



15 g p-Chlorphenyl-cyanguanidin (Darst. s. 278) u. β-Diäthylaminoäthylamin mit CuSO<sub>4</sub> in β-Aethoxyäthanol u. W. unter Rühren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht, mit W. verdünnt, dekantiert, in 1-n. HCl gelöst u. eine

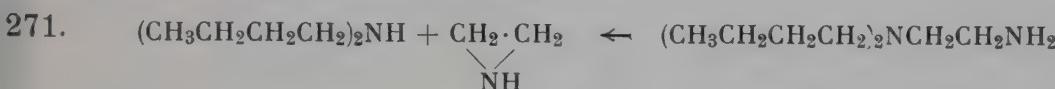
konz. Lsg. von Na<sub>2</sub>S eingeröhrt → 14 g N<sup>1</sup>-p-Chlorphenyl-N<sup>5</sup>-β-diäthylaminoäthyl-diguanid. (W. B. s. F. H. S. Curd u. F. L. Rose, Soc. 1946, 729. S. a. E. L. May, J. org. Chem. 12, 437, 443 (1947).)

### Aluminiumchlorid

*AlCl<sub>3</sub>*

### Diamine aus Iminoverbindungen

←



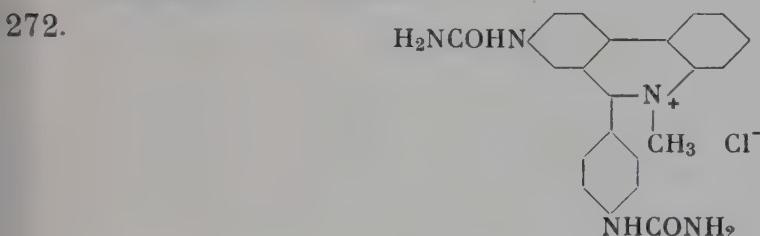
Zu wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in Bzl. unter Röhren u. Kühlen Di-n-butylamin gegeben, auf 90° erwärmt. 30 Min. Aethylenimin eingeleitet u. noch 30 Min. gerührt → N,N-Di-n-butyläthylendiamin. A: ca. 80%. (W. B. s. G. H. Coleman u. J. E. Callen, Am. Soc. 68, 2006 (1946).)

### Essigsäure

CH<sub>3</sub>COOH

### Harnstoffe aus Aminen

NH<sub>2</sub> → NHCONH<sub>2</sub>



2 g 7-Amino-9-p-aminophenyl-10-methylphenanthridinium-chlorid in Essigsäure unter Eiskühlung mit einer konz. wss. Lsg. von KCNO versetzt u. nach 12 Stdn. aufgearbeitet → 2 g 7-Carbamido-9-p-carbamido-phenyl-10-methylphenanthridinium-chlorid. (W. B. s. L. P. Walls u. a. Soc. 1946, 1031).

### Stickstofftetroxyd

N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 1,1-Dinitroverbindungen aus Oximen

←

### Poncio-Reaktion



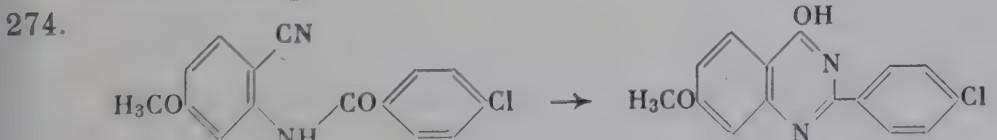
273. Eine Lsg. von Benzaldoxim in abs. Ae. zu einer Lsg. von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in abs. Ae. innerhalb 45 Min. so getropft, daß lebhaftes Sieden aufrecht erhalten wurde u. nach 1 Stde. aufgearbeitet → Phenylidinitromethan. A: 38%. (W. B. s. L. F. Fieser u. W. von E. Doering, Am. Soc. 68, 2252 (1946).)

### Wasserstoffperoxyd

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Chinazolinring

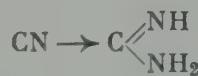
○



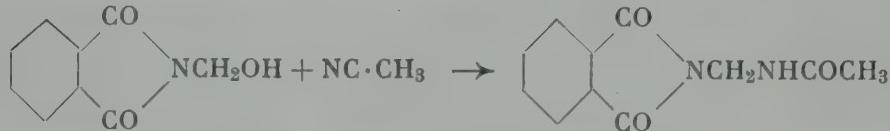
Zu einer Lsg. von 5 g 2-(p-Chlorbenzamido)-4-methoxybenzonitril in Dioxan 20%ig. wss. NaOH, hierauf wiederholt 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegeben u. 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 2-(p-Chlorphenyl)-4-oxy-7-methoxychinazolin. A: 81%, Umsatz 70%. Bei Verwendung von weniger Alkali oder 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> betrug der Umsatz nur 10%. (W. B. s. R. L. McKee, M. K. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 1902 (1946).)

*Sulfonate***Amidine aus Nitrilen**

s. 2, 326

*Schwefelsäure*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**Subst. Carbonsäureamide aus Nitrilen**

275.



N-Oxymethylphtalimid, Acetonitril u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Kühlen vermischt, wobei die Temp. auf 75–80° steigt u. über Nacht stehengelassen → N-(Phtalimidomethyl)-acetamid. A: 83–93%. (W. B. s. S. R. Buc, Am. Soc. 69, 254 (1947).)

**Thioharnstoffe aus Aminen**NH<sub>2</sub> → NHCSNH<sub>2</sub>

s. 3, 530

*Chlorsulfonsäure*ClSO<sub>3</sub>H**Triazine**

s. 1, 287

*Salzsäure*

HCl

**Allophanate aus Urethanen**

276.



Trockenes, festes NaOCN zur äquimolekularen Menge Urethan in wasserfreiem Ae. oder Dioxan, die mit HCl gesättigt sind, gegeben → Aethylallophanat. A: 67%. (W. B. s. A. E. A. Werner u. J. Gray, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24, 77 (1946); C. A. 41, 5020, g.).

**Amidine aus Nitrilen**

$$\text{CN} \rightarrow \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

s. 2, 327

**Thioharnstoffe aus Aminen**NH<sub>2</sub> → NHCSNH<sub>2</sub>

s. 1, 363

**Chinazoline**

s. 1, 288

277. **Triazine**

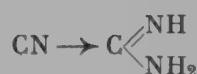
1100 g Trichloracetonitril (Darst. s. 406) mit trockenem HCl in einem mit Nickel ausgekleideten Autoklaven bei 800 lb/sq. in. u. Zimmertemp. 100 Stdn. geschüttelt  $\rightarrow$  2,4,6-Tris-(trichlormethyl)-1,3,5-triazin. A : 96 %. (E. T. McBee, O. R. Pierce u. R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. 39, 391 (1947).)

**Ueber Zwischenprodukte**

u. Z.

**Amidine aus Nitrilen**

s. 2, 729

**Cyanguanidine aus Aminen**

278.



128 g p-Chloranilin in 5-n. HCl mit einer wss. Lsg. von NaNO<sub>2</sub> diazotiert, bei 20° zu einer wss. Lsg. von Dicyandiamid gegeben, innerhalb 1½ Stdn. Na-Carbonat zugefügt, um alkalische Reaktion aufrechtzuhalten, filtriert, das gewaschene u. abgepresste Triazen innerhalb ½ Stde. bei 33–36° unter Röhren zu einer Mischung von β-Aethoxyäthanol u. 10-n. HCl gegeben, nach ½ Stde. W. zugesetzt u. aufgearbeitet  $\rightarrow$  108 g p-Chlorphenylcyanguanidin (Ausg. f. 270). (W. B. s. F. H. S. Curd u. F. L. Rose, Soc. 1946, 729.)

**Anlagerung an Schwefel und Kohlenstoff**NC  $\downarrow$  SC**Alkalilauge****Thiazine**

s. 2, 546, 557

**Anlagerung an Kohlenstoff**NC  $\downarrow$  CC**Ohne Hilfsstoffe**

o. H.

**Sek. Amine aus Aethylenderivaten**C : C  $\rightarrow$  CHC(NHR)

s. 2, 328/9

**Ungesättigte Amine aus  
Acetylenderivaten**  
s. 2, 330; 3, 500

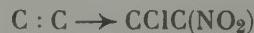


**Aliph. Dinitroverbindungen,  
Nitrosalpetersäureester und  
Nitroalkohole aus Olefinen**



279. Bei der Addition von  $\text{N}_2\text{O}_4$  an niedere Olefine in fl. Phase entstehen Dinitroparaffine, Nitroalkohole u. Nitronitrate in guter Gesamtausbeute. Die zuerst entstehenden Nitronitrite sind unbeständig u. müssen mit W. oder Alk. in Nitroalkohole übergeführt werden. Früher aufgetretene Schwierigkeiten konnten durch Verwendung von reinem  $\text{N}_2\text{O}_4$ , in einigen Fällen von Aethern oder Estern als Lösungsmittel, ferner durch Arbeiten bei oder unter Zimmertemp. u. Zugabe von Sauerstoff zur Eliminierung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  überwunden werden. Die Nitrit-Gruppe geht immer an das C-Atom mit den wenigsten H-Atomen. (N. Levy u. C. W. Scaife, Soc. 1946, 1093 u. folgende Arbeiten.)

**Chlornitroverbindungen aus  
Aethylenderivaten**  
s. 1, 289



**Acetoacetanilide aus Anilinen  
und dimerem Keten**  
s. 3, 743



**Subst. Asparaginsäuren aus  
ar. Oximen und Maleinsäureanhydrid**  
s. 1, 153



**Aethylenazofarbstoffe**  
s. 2, 331



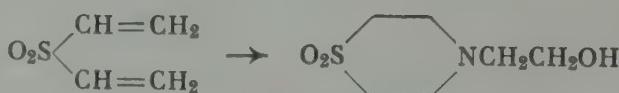
**Furanringschluß**  
s. 2, 294



**Pyrazole**  
s. 3, 283

**Thiazanring**

280.



Divinylsulfon u. Aethanolamin in W.  $1/2$  Stde. unter Rückfluß gekocht u. hierauf mit HCl versetzt  $\rightarrow$  N-2-Oxyäthyl-1,4-thiazandioxyd-hydrochlorid. A: 91 %. (A. H. Ford-Moore, A. G. Lidstone u. W. A. Waters, Soc. 1946, 819.)

**Triazol-o-dialdehyde**

s. 1, 290

*Natrium*

Na

**Amine aus Aethylenderivaten**

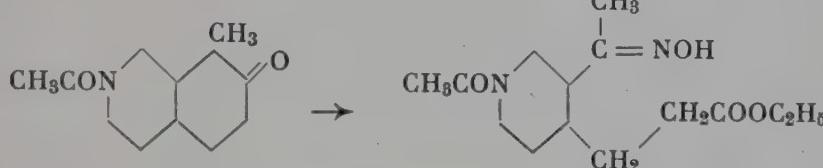
s. 1, 291

*Natrium/Alkohol*

NaOR

**Cycloalkanon-Ringöffnung**

281.

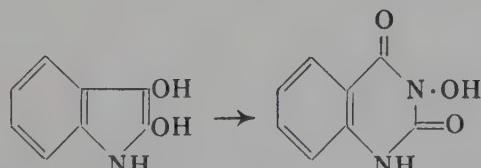


Mit Bzl. entwässertes cis-N-Acetyl-7-keto-8-methyldecahydroisochinolinhydrat in wasserfreiem Alk. aufgenommen, bei 0° mit einer Lsg. von Na in abs. Alk. versetzt, wasserfreies Aethylnitrit zugegeben, 18 Stdn. bei 3–5° stehengelassen u. hierauf 3–4 Stdn. CO<sub>2</sub> durchgeleitet → N-Acetyl-10-oximinodihydrohomomerochininen-äthylester (Ausg. f. 746). A: 58–76%. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 871 (1945).)

*Natriumcarbonat*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Chinazolin- aus Indolring  
Ringerweiterung**

←

282.

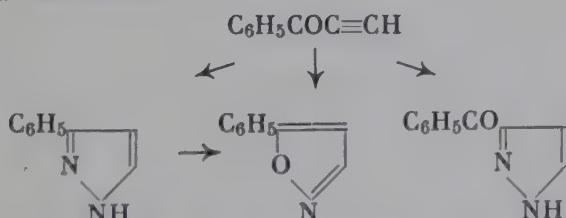


Dioxyindol in kaltem Methanol gelöst, mit Amylnitrit u. hierauf in kleinen Portionen mit einer kalt gesätt. Na-Carbonat-Lsg. versetzt u. nach 1-stdg. Stehenlassen aufgearbeitet → 3-Oxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin. A: 85%. (G. Jacini, G. 74, (1944).)

**Heterocyclen aus Aethinylketonen  
Pyrazole und Isoxazole**

○

283.



Zu Phenyläthinylketon u. Hydrazinsulfat in sd. Alk.-W. innerhalb einer Stde. Na-Carbonat in möglichst wenig W. getropft u. weitere 3 Stdn. unter

Rückfluß gekocht → 3-Phenylpyrazol. A : 70 %. — Entsprechend mit Hydroxylamin-chlorhydrat → 5-Phenylisoxazol. A : 90 %. — Zu Phenyläthinylketon in Ae. eine äther. Lsg. von Diazomethan bei 0–5° bis zur bleibenden Gelbfärbung getropft u. nach 12 Stdn. aufgearbeitet → 3-Benzoylpyrazol. A : 85 %. — Bei diesen Synthesen tritt das Aethinylketon an die Stelle des sonst verwendeten Oxymethylenderivats des entsprechenden Methylketons. (W. B. s. K. Bowden u. E. R. H. Jones, Soc. 1946, 953.)

**Natriumnitrit** $NaNO_2$ **Cinnolinsynthese**

○

s. 2, 301

**Triton B**

←

**3-Dialkylaminopropionitrile** $C : C \rightarrow CHC(N <)$ 

284.



Sek. Amine werden vorsichtig zu überschüssigem Acrylonitril gegeben u. im Falleträger Reaktion unter Zugabe von 3–5 Tropfen Triton B über Nacht auf dem Dampfbad erwärmt. B : n-Butylmethylamin unter Verwendung von Triton B u. Erwärmen über Nacht → n-Butylmethylaminopropionitril. A : 83 %. (W. B. s. J. Corse, J. T. Bryant u. H. A. Shonle, Am. Soc. 68, 1905, 1911 (1946).)

**Kupfer** $Cu$ **N, N'-disubst. Taurinamide**

←

s. 2, 310

**Schwefelsäure** $H_2SO_4$ **Oxynitroverbindungen aus Aethylenderivaten**

←

s. 2, 332

**Pseudonitrosite** $C : C \rightarrow C(NH_2)C(OH)$ **Aminoalkohole aus Aethylenderivaten**

s. 1, 292

**Ringerweiterung des Cyclopentanrings  
zum Pyridinring**

←

**Diazaphenanthrene aus Azafluorenonen**

s. 2, 333

**Schwefelsäure/Stickstoffwasserstoffsäure** $H_2SO_4/HN_3$ **Subst. Carbonsäureamide aus Ketonen** $RCOR' \rightarrow RCONHR'$ 

s. 1, 362

*Eisen(III)-chlorid* $FeCl_3$ 

**Tetrazole aus Ringketonen**  
**Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung**  
 s. 2, 334

*Ueber Zwischenprodukte* $\ddot{u}. Z.$ 

**Amine aus Aethylenderivaten**  
**über Hydroxylamine**

 $C : C \rightarrow CHC(NH_2)$ 

Zu einer Lsg. von Na in abs. Alk. eine Lsg. von Hydroxylamin-hydrochlorid in heißem W. gegeben, in Eiswasser gekühlt, filtriert, mit Zimtsäure versetzt u. 9 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht  
 $\rightarrow$  d,l- $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenylpropionsäure. A: 34 %. (R. E. Steiger, Org. Synth. 22, 26 (1942).)

## Umlagerung

**Typus Wasserstoff/Stickstoff** $NC \cap HN$ *Natronlauge* $NaOH$ **Chinolinringschluß**

s. 2, 470

**Typus Sauerstoff/Stickstoff** $NC \cap ON$ *Nitrosobenzol* $C_6H_5NO$ **Isatogene**

s. 2, 335

**Typus Sauerstoff/Kohlenstoff** $NC \cap OC$ *Ohne Hilfsstoffe* $o. H.$ **Chapmansche Umlagerung von Iminoäthern**

s. 2, 823

*Basen***N-Acylderivate aus O-Acylderivaten** $OAc \rightarrow NAc$ 

s. 1, 292; s. a. A. P. Phillips u. R. Baltzly, Am. Soc. 69, 200 (1947).

**Typus Stickstoff/Schwefel**NC  $\cap$  NS*Phosphorpentachlorid* $PCl_5$ **Cyansulfonylchloride aus Sulfonamino-carbonsäuren** $\leftarrow$ 

s. 2, 480

**Typus Kohlenstoff**NC  $\cap$  CC*Ohne Hilfsstoffe*

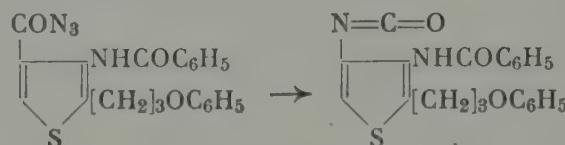
o. H.

**Verkürzter Curtiusscher Abbau** $\leftarrow$ 

s. 2, 427

**Isocyanate aus Aziden** $CON_3 \rightarrow N=C=O$ 

286.



3-Benzamido-2- $\gamma$ -phenoxypropyl-4-thiophencarbonsäureazid in Xylol bei 170–180° Badtemp. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3-Benzamido-2- $\gamma$ -phenoxypropyl-4-thienylisocyanat. A: ca. 100 %. (L. C. Cheney u. J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)  
s. a. 3, 378

**Natriumnitrit** $NaNO_2$ **Urethane aus Hydraziden** $CONHNH_2 \rightarrow NHCOOR$ 

s. 2, 336

**Eisessig** $CH_3COOH$ **Harnstoffe aus Aziden** $\leftarrow$ 

s. 1, 334

**Wasserstoffperoxyd/Natronlauge** $H_2O_2/NaOH$ **Chinazolinring aus Isatinring** $\leftarrow$ 

s. 1, 293

**Brom/Natriumalkoholat** $Br_2/NaOR$ **Urethane aus Carbonsäureamiden** $CONH_2 \rightarrow NHCOOR$ **Hofmannscher Abbau**

s. 2, 337

*Kaliumhypobromit*

KOBr

**Pyrimidinring-Synthese**  
s. 2, 468/9**Austausch****Wasserstoff ↑**NC  H*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Die Reaktion von Nitrosoverbindungen  
mit aktiven Methylengruppen**  
s. 1, 298

C : N .

**Nitrierung**H → NO<sub>2</sub>

287. 1-Phenyl-2-propylamin durch eine Kapillare innerhalb 1 Stde. bei -20 bis -15° unter Röhren zn HNO<sub>3</sub> (D. 1,49-1,50) gegeben u. weitere 2 Std. gerührt → 1-(p-Nitrophenyl)-2-propylamin. Roh-A: ca. 80 %. (W. B. s. T. M. Patrick, jr., E. T. McBee u. H. B. Hass, Am. Soc. 68, 1153 (1946).)
- s. a. 1, 192; 2, 338

**Höhermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe**  
s. 1, 301**Ueber die Zusammensetzung der Nitrierungs-  
produkte der höhermolekularen aliph. Kohlen-  
wasserstoffe**

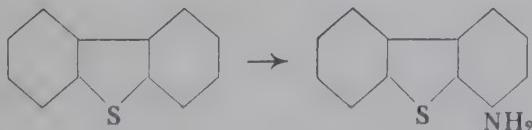
s. 1, 302

**Nitroverbindungen und Salpetersäureester**  
s. 2, 339**Asymmetrische Substitution  
Cinnolinoxyde**  
s. 2, 340**Lithium**

Li

**Austausch von Wasserstoff gegen Aminogruppen**H → NH<sub>2</sub>

288.



Eine Mischung von Dibenzothiophen u. n-Butyllithium, aus n-Butylbromid u. Li in Ae. unter Röhren u. Rückfluß 20 Stdn. gekocht u. nach Ermittlung des Gehalts an Li-Verbindung durch Titration  $\alpha$ -Methylhydroxylamin in Ae. langsam unter Röhren u. Kühlen im Eis-Salz-Bad zugegeben  $\rightarrow$  4-Aminodibenzothiophen. A: 64 %, bezogen auf  $\alpha$ -Methylhydroxylamin. (H. Gilman u. S. Avakian, Am. Soc. 68, 1514 (1946).)

*Natrium*

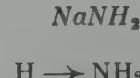
**Tert. aus sek. Aminen**  
s. 1, 294

*Natronlauge*

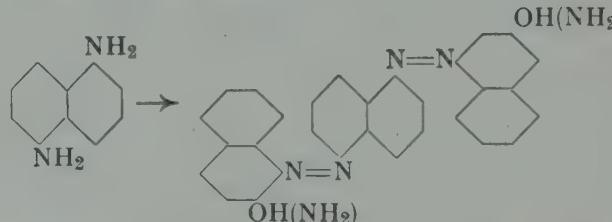
**Azoverbindungen durch Kupplung**  
s. 1, 295; 2, 371; 3, 289

*NaOH**Natriumamid*

**Austausch von Wasserstoff gegen Aminogruppen**  
**Tschitschibabin-Reaktion**  
s. 2, 341

*Natriumacetat**Na(CH<sub>3</sub>COO)***Azoverbindungen durch Kupplung**

289.



1,5-Naphthylendiamin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaNO<sub>2</sub> in W. bei 0° diazotiert, überschüssiges HNO<sub>2</sub> mit Harnstoff entfernt, mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert, filtriert, u. eine Lsg. von β-Naphtol in NaOH eingerührt  $\rightarrow$  1,5-Naphtalinbisazo-β-naphthol. A: fast 100 %.

in eine Lsg. von β-Naphtylamin in Alk.-Pyridin eingerührt u. hierauf eine wss. Na-Acetat Lsg. zugegeben  $\rightarrow$  1,5-Naphtalinbisazo-β-naphtylamin. A: fast 100 %.

(H. H. Hodgson u. J. S. Whitehurst, Soc. 1947, 80.)

*Natriumnitrit**NaNO<sub>2</sub>*

**Nitrosierung**  
s. 2, 342



**Nitrosierung von Indolen**  
s. 2, 385

***α*-Isonitrosoketone**

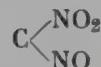
s. 1, 320

**Nitrierung**

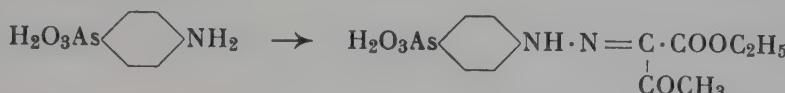
s. 1, 330

**Pseudonitrole**

s. 1, 193

**Hydrazone aus Aminen**

290.



Arsanilsäure in NaOH gelöst, gekühlt, mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. diazotiert, in eine Mischung von Eis-konz. HCl gegossen, die entstandene Diazoniumsalz-Lsg. schnell zu Eiswasser, das Alk., Acetessigester u. Na-Aacetat enthielt, gegeben u. unter wiederholter Zugabe von Eis 5 Stdn. gerührt → Aethyl- $\alpha$ -acetoglyoxylat-p-arsono-phenylhydrazon. A: 92 %. (D. B. Sharp u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 588 (1946). S. a. R. F. Coles u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 2588 (1946); N. J. Leonard, S. N. Boyd, jr. u. H. F. Herbrandson, J. org. Chem. 12, 47 (1947).)

**Indazole**

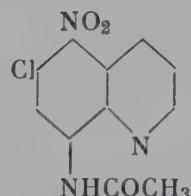
s. 1, 321

**Cinnoline**

s. 1, 322; 2, 301

**Kaliumnitrat****Nitrierung**

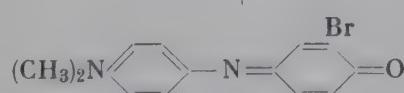
291/292.



Zu 6-Chlor-8-acetaminochinolin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20–25° innerhalb 20 Min. unter Rühren  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u.  $4\frac{1}{2}$  Stdn. bei dieser Temp. stehengelassen → 5-Nitro-6-chlor-8-acetaminochinolin. A: 60 %. H. Gilman u. a., Am. Soc. 68, 1577 (1946).)

**Silberchlorid****Indophenole**

293.



Eine Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  in W. langsam unter gutem Rühren zu einer Lsg. von  $\text{NaCl}$  u. Gelatine in W. gegeben, hierauf allmählich eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in W., die Lsg. eines Phenols in 95 %ig. Alk., schließlich langsam unter kräftigem Rühren eine Lsg. von p-Aminodimethylanilin-chlorhydrat in W. u. noch 30 Min. weitergerührt. A: 90–98 %. — B: N-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-bromchinonimin. (W. B. s. P. W. Vittum u. G. H. Brown, Am. Soc. 68, 2235 (1946).)

*Calciumcarbonat*

$\text{CaCO}_3$

**Arylazophenole aus Aminen**

s. 2, 343

←

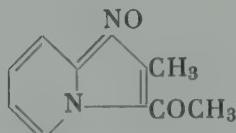
*Essigsäure*

$\text{CH}_3\text{COOH}$

**Nitrosierung**

$\text{H} \rightarrow \text{NO}$

294.



Eine Lsg. von 3-Acetyl-2-methylpyrrocolin in Eisessig unter Rühren unterhalb 15 ° langsam mit einer wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt u. nach 15 Min. aufgearbeitet → 1-Nitroso-3-acetyl-2-methylpyrrocolin. A: 86 %. (W. B. s. E. T. Borrows, D. O. Holland u. J. Kenyon, Soc. 1946, 1075.)

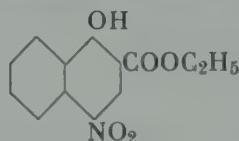
**Nitrierung**

$\text{H} \rightarrow \text{NO}_2$

s. 1, 330

**Eine verbesserte Methode zur Nitrierung von ar. o-Oxycarbonsäuren u. ihren Estern**

295.



1 Mol des Ausgangsmaterials wird in möglichst wenig Eisessig gelöst, bei Zimmertemp. schnell eine Mischung von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) u. dem 9-fachen Volumen Eisessig zugegeben u. bis zur Braunfärbung erwärmt. Die Nitrogruppe tritt fast immer in p-Stellung zur Oxygruppe ein. — B: 4-Nitro-1-oxy-2-naphthoësäureäthylester. A: 86 %. (W. B. s. H. C. Barany u. M. Pianka, Soc. 1946, 965.)

**C- u. N-Nitroverbindungen**

s. 1, 331

←

*Bromsuccinimid*

$\text{H} \rightarrow \text{NH}_2$

**Austausch von Wasserstoff gegen Aminogruppen**

s. 2, 491

**Ammoniumpolysulfid** $(NH_4)_2S_x$ **Carbonsäureamide aus Methylketonen  
Willgerodt-Umlagerung** $COCH_3 \rightarrow CH_2CONH_2$ 

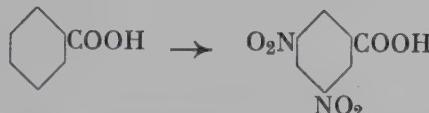
s. 1, 151/2; 2, 180/a

**Schwefelsäure** $H_2SO_4$ **p-Dinitrosoverbindungen aus Phenolen** $\leftarrow$ 

s. 2, 344

**Nitrierung** $H \rightarrow NO_2$ 

296.



Zu einer Mischung von Benzoesäure u. konz.  $H_2SO_4$  unter Wasserkühlung zwischen 70 u.  $90^\circ$  allmählich rauchende  $HNO_3$  (D.1,54) gegeben, 1 Stde. oder über Nacht stehengelassen, 4 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, abgekühlt, erneut rauchende  $HNO_3$  zugegeben, 3 Stdn. auf dem Dampfbad u. schließlich 3 Stdn. bei  $135-145^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  3,5-Dinitrobenzoesäure. A: 54–58%. R. Q. Brewster u. B. Williams, Org. Synth. 22, 48 (1942).

s. a. 1, 343; 2, 346–51

**Nitrophenole über Phenolcarbonate**

s. 2, 345

**Salzsäure** $HCl$ **Nitrosoverbindungen** $H \rightarrow NO$ 

s. 1, 349

 **$\alpha$ -Isonitrosoketone aus Ketonen**

297.



In eine Lsg. von Phenacylchlorid in trockenem Ae. unter Röhren wasserfreie HCl geleitet, innerhalb ca. 30 Min. allmählich n-Butylnitrit zugegeben, wobei die Reaktionsmischung gelinde zu sieden beginnt, Röhren u. Einleiten von HCl noch 15 Min. fortgesetzt u. noch 1–2 Stdn. oder über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$   $\omega$ -Chlorisonitroso-acetophenon. A: 82–86%. Diese Methode kann mit geringen Änderungen auch bei verschiedenen kernsubst. Phenacylchloriden angewandt werden. (N. Levin u. W. H. Hartung, Org. Synth. 24, 25 (1944).)

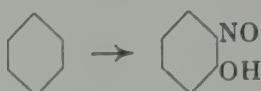
s. a. 1, 783

**Nitrierung** $H \rightarrow NO_2$ 

s. 1, 346

*Natrium-pentacyan-ammin-ferroat* $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ ***o-Nitrosophenole aus Kohlenwasserstoffen  
Baudisch-Reaktion***

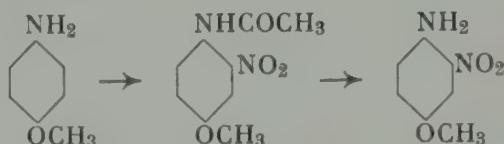
298.



$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$  in W. gelöst, Benzol-Ligroin zugegeben, mit Eiswasser gekühlt, Hydroxylamin-chlorhydrat u. hierauf  $H_2O_2$  zugefügt, 1 Stde. geschüttelt, die Benzol-Ligroin-Schicht abgetrennt, das entstandene o-Nitrosophenol mit  $CuSO_4$ -Lsg. daraus entfernt, das Benzol-Ligroin wieder mit der Reaktionslsg. 1–2 Stdn. geschüttelt, wieder abgetrennt u. die wss. Schicht nach Verdünnen mit W. mit Ligroin ausgeschüttelt  $\rightarrow$  o-Nitrosophenol. (O. Baudisch, Am. Soc. 63, 622 (1941); w. B. s. G. Cronheim, J. org. Chem. 12, 7, 1 (1947).)

*Ueber Zwischenprodukte* $\ddot{u}. Z.$ **Nitrierung von Aminen** $H \rightarrow NO_2$ 

299.



Zu einer Lsg. von p-Anisidin in Essigsäure bei  $0\text{--}5^\circ$  unter schnellem Röhren auf einmal Acetanhydrid gegeben, auf dem Dampfbad bis zur Lsg. der entstandenen kristallinen Masse erhitzt, hierauf auf  $45^\circ$  gekühlt, auf einmal einen 55%ig. Ueberschuß von  $HNO_3$  (D. 1,42) zugegeben, so daß die Temp. schnell auf  $70^\circ$  steigt u. dann wieder zu fallen beginnt, wobei man die Kühlung so reguliert, daß die Temp. während 10 Min. bei  $60\text{--}65^\circ$  bleibt u. in den folgenden 10 Min. auf  $25^\circ$  fällt  $\rightarrow$  2-Nitro-4-methoxyacetanilid (A: 75–79 %) mit KOH in W.-Methanol unter Röhren 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt, mit heißem W. versetzt, weitere 15 Min. auf dem Dampfbad verrührt u. abgekühlt  $\rightarrow$  2-Nitro-4-methoxyanilin (A: 95–97 %). (P. E. Fanta u. D. S. Tarbell, Org. Synth. 25, 78 (1945).)

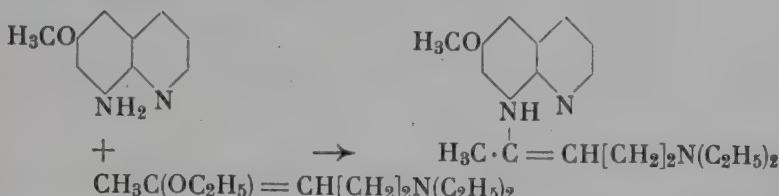
**Sauerstoff  $\downarrow$** NC  $\leftrightarrow$  Os. a. CC  $\leftrightarrow$  O*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Aminomethylierung bei N-Heterocyclen  
s. 3, 608** $>NH \rightarrow >NCH_2N<$ **Sek. Amine aus Aethern  
s. 1, 296** $ROR \rightarrow RNHR$

## Sek. aus prim. Aminen u. Enoläthern Neue Alkylierungsmethode von Aminen

300.



20 g 6-Methoxy-8-aminochinolin u. 18,5 g 5-Diäthylamino-2-äthoxypenten-2 (Darst. s. 712) auf dem Wasserbad erhitzt → 22,9 g 6-Methoxy-8-(4-diäthylamino-1-methyl-1-butenylamino)-chinolin. (W. B. s. Denitsu Shiho, J. chem. Soc. Japan, 65, 135 (1944); C. A. 41, 3799i.)

## Tert. Amine aus Aethern

S. 2, 541

## Amine aus Tosylaten

S 2 353

$$\text{OTs} \rightarrow \text{NHs}$$

### *α,β*-Aethylenamine

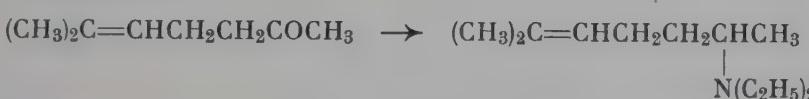
S 3 713 715

## aus Oxymethylenverbindungen

g 2 725 a

## Amine aus Ketonen

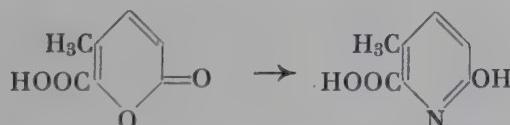
301



6-Methyl-5-hepten-2-on mit 4 Mol N,N-Diäthylformamid 24 Stdn. auf 180° erhitzt → 6-Methyl-2-diäthylamino-5-hepten. A : 35 %. (W. B. s. J. Dœuvre u. J. Poizat, C. r. 224, 286 (1947)).

## Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff im Ring

302.

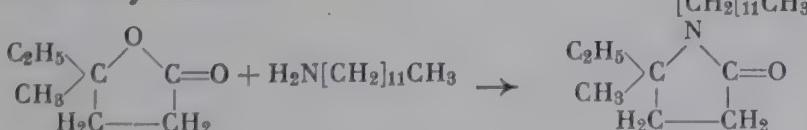


5 g 5-Methyl-6-carboxy- $\alpha$ -pyron mit wss. NH<sub>3</sub> 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 120—140° erhitzt → 2 g 3-Methyl-6-oxypicolinsäure. (F. H. Case, Am. Soc. 68, 2574 (1946).)

S. A. 2. 366

### N-subst. 2-Pyrrolidone

303



Aequimolare Mengen Amin u. Lacton werden unter Röhren ca. 3 Stdn. auf 110–130° u. hierauf 3–6 Stdn. auf 250–270° erhitzt, wobei W. abdestilliert. — B:  $\gamma$ -Butyrolacton u. Octadecylamin  $\rightarrow$  N-Octadecylpyrrolidon-2. A: 78 %. —  $\gamma$ -Aethyl- $\gamma$ -valerolacton u. Dodecylamin  $\rightarrow$  N-Dodecyl-5-methyl-5-äthylpyrrolidon-2. A: 48 %. (W. B. s. F. B. Zienty u. G. W. Steahly, Am. Soc. 69, 715 (1947).)

**Ketimine**

C : NH

s. 1, 297

**Azomethine**NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  N : C

s. 1, 391; 2, 354, 689

**p-Azo-azomethine**

304.



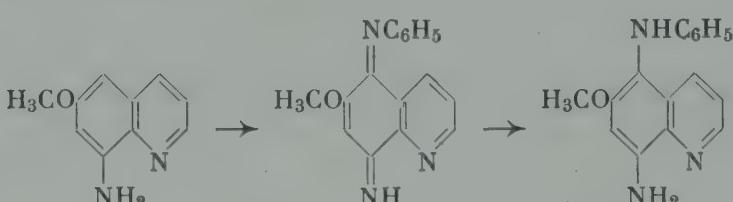
Aminoazobenzol gibt mit ar. Aldehyden in abs. Alk. in der Kälte rasch u. quantitativ Schiff'sche Basen. Diese Reaktion kann zur Charakterisierung der Aldehyde u., da Ketone nicht reagieren, zur Trennung von diesen verwendet werden. — Die Kondensationsprodukte können durch Erwärmen mit 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder kurzes Kochen mit 5%ig. Oxalsäure leicht hydrolysiert werden. (J. Guilhot, C. r. 221, 146 (1945).)

**Die Reaktion von Nitrosoverbindungen mit aktiven Methylengruppen**NO  $\rightarrow$  N : C

s. 1, 298

**Sek. Amine aus Kohlenwasserstoffen und Nitrosoverbindungen**

305.

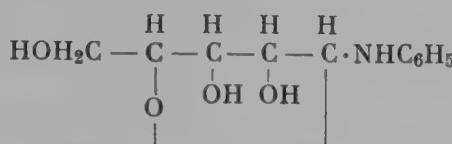


Eine Mischung von 6-Methoxy-8-aminochinolin u. Nitrosobenzol in Isopropylalkohol bis zur Lsg. erhitzt, W. zugegeben, 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen, nochmals das gleiche Volumen W. zugegeben, wobei 2 Schichten entstanden, u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Anil (A: 60%) in Toluol gelöst, unter Umschwenken in kleinen Portionen mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in Toluol versetzt u. 1 Stde. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  5-Phenylamino-6-methoxy-8-aminochinolin (A: ca. 50%). (H. R. Snyder u. N. R. Easton, Am. Soc. 68, 2641 (1946).)

←

**Arylamin-N-glykoside**

306.



$\delta$ -Ribose u. Anilin in Alk. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Anilin-N- $\delta$ -ribofuranosid. A: 84,5 %. Bei tiefen Temp. bilden sich Pyranoside. (W. B. s. L. Berger u. J. Lee, J. org. Chem. 11, 75, 84 (1946).)

**Hydrazone**

Benzophenon mit wasserfreiem Hydrazin u. abs. Alk. 4 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 150° erhitzt  $\rightarrow$  Benzophenonhydrazon (Ausg. f. 255). A: 80—82 %. (L. I. Smith u. K. L. Howard, Org. Synth. 24, 53 (1944).)

s. a. 1, 299/300, 615; 3, 744

**Wolff-Kishner-Reduktion**

s. 3, 58

**Azine**

s. 1, 615

**Isonitrosoverbindungen**

s. 1, 360

**Formylierung**

s. 2, 358, 675; 3, 724

**5-Diacetylamino-acridine**

s. 2, 367

**Carbonsäureamide aus Carbonsäuren****Allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Amiden der  $\alpha$ -Oxysäuren**

s. 1, 303

**Darstellung größerer Mengen Amide nicht-flüchtiger Säuren**

s. 1, 304

**Subst. Carbonsäureamide**

s. 1, 305

**Carbonsäureamide aus Carbonsäureestern**

s. 1, 306/7; 2, 359/60; 3, 722

**$\beta$ -Ketocarbonsäureanilide aus  $\beta$ -Ketocarbon-säureestern**

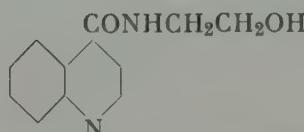
307/8.  $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5COCH_2CONHC_6H_5$

Benzoylessigsäureäthylester in trockenem Xylool bei 145—150° unter Röhren innerhalb 30 Min. tropfenweise mit Anilin versetzt u. den entstehenden Alk. abdestilliert  $\rightarrow$  Benzoylacetanilid. A: 74—76%. — Feuchtigkeit u. Spuren von Säure vermindern die Ausbeute. (C. J. Kibler u. A. Weißberger, Org. Synth. 25, 7 (1945).)

s. a. 3, 742

**Aethanolamide**

309.



Carbonsäureester werden mit 2—12 Mol Aethanolamin im Metallbad unter Rückfluß gekocht. — B: 4-Chinolincarbonsäureester u. 5 Mol Aethanolamin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-Chinolyläthanolamid. A: 95%. (W. B. s. A. P. Phillips u. R. Baltzly, Am. Soc. 69, 200 (1947).)

**Auch gleichzeitig Austausch von Halogen gegen Aminogruppen**  
s. 2, 361

**Carbonsäureimide**

s. 2, 364



**Subst. Phtalimide aus p-Toluolsulfonsäureestern**  
s. 2, 362

**N-Alkylhomophthalimide**  
s. 2, 363

**Di-carbobenzoxyaminoverbindungen**  
s. 1, 353

$C(NHCOOR)_2$

**Carbonsäurehydrazide aus Carbonsäureestern**  $COOR \rightarrow CONHNH_2$   
s. 1, 308; 2, 365

**Nitrile aus Carbonsäuren**

$COOH \rightarrow CN$

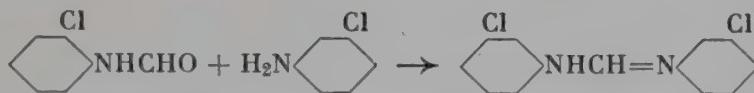
310. In Stearinsäure 7—10 Stdn. trockenes  $NH_3$ -Gas bei 340—345° unter einem teilweise mit Glaskugeln gefüllten u. erwärmtten Rückfluß-

rohr eingeleitet  $\rightarrow$  Stearonitril. A: 82—90%. (W. B. s. G. Reutenaer u. C. Paquot, C. r. 223, 578 (1946); 224, 478 (1947).)

### Formamidine



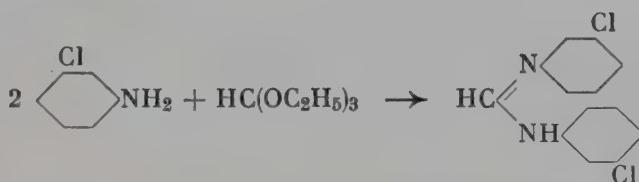
311.



Rohes m-Chlorformanilid u. m-Chloranilin-hydrochlorid 2 Stdn. bei Unterdruck auf 160° erhitzt  $\rightarrow$  Bis-(m-Chlorphenyl)-formamidin (Ausg. f. 663). A: 96%. (C. C. Price u. R. M. Roberts, Am. Soc. 68, 1255 (1946).)

### Symm. Formamidine

312.



Orthoameisensäure-äthylester u. m-Chloranilin 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht u. hierauf den entstandenen Alk. abdestilliert  $\rightarrow$  Bis-(m-chlorophenyl)-formamidin. A: 93%. (C. C. Price, N. J. Leonard u. H. F. Herbrandson, Am. Soc. 68, 1251 (1946).)

### Amidine aus Iminoestern

#### Subst. Iminoester

s. 2, 355/6; s. a. F. H. S. Curd, J. K. Landquist u. F. L. Rose, Soc. 1947, 160.



### Sulfanilylamidine

s. 2, 357



### Pyridinring-Synthese

s. 1, 531, 542; 2, 637



### Pyridone

s. 1, 574

### Acridinring-Synthese

s. 2, 638

### Acridone

s. 2, 639

### Naphthyridine

s. 1, 543

### Pyrazol-Ringschluß

s. 2, 368

**1-subst. Pyrazole**

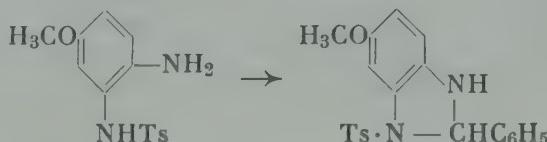
s. H. Keskin u. E. Ulosoy, Rev. Fac. sci. uni. Istanbul, Ser. A, 11, Nr. 4, 168 (1946).

**Cyclohydrazide**

s. 1, 310

**Imidazolinring**

313.



2-(p-Toluolsulfonamido)-4-methoxyanilin mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd in abs. Alk. 5 Min. erwärmt  $\rightarrow$  2-Phenyl-3-(p-toluolsulfonyl)-5-methoxy-1,2-dihydrobenzimidazol. A: 80%. (R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1589 (1946); s. a. Am. Soc. 70, 44 (1948).)

**Hydantoine**

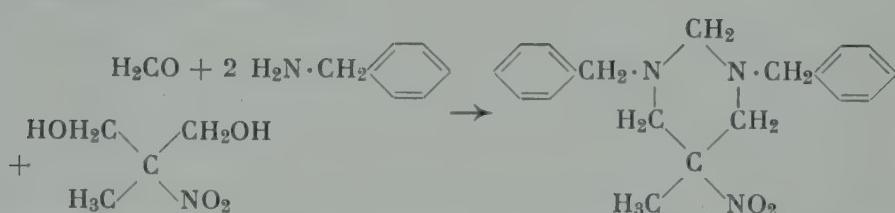
s. 1, 309

**Pyrimidin-Ringschluß**

s. 2, 369

**Nitrohexahydro-pyrimidine**

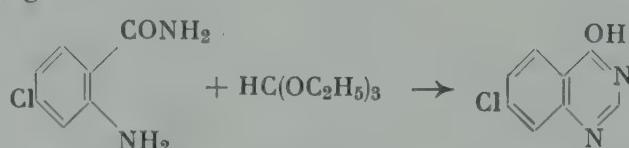
314.



102 g 2-Nitro-2-methyl-1,3-propandiol, Benzylamin, 36% ig. wss. Formaldehyd-Lsg. u. Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  196 g 5-Nitro-1,3-dibenzyl-5-methyl-hexahydropyrimidin. (W. B. s. M. Senkus, Am. Soc. 68, 1611 (1946).)

**Chinazolinring**

315.

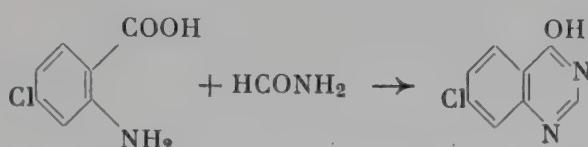


4-Chloranthranilic acid, Orthoameisensäureäthylester u. Diäthylenglykol 3 Stdn. auf 105–110° u. 24 Stdn. auf 120° erhitzt  $\rightarrow$  7-Chlor-4-oxy-chinazolin. A: 87% (M. K. McKee, R. L. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 69, 184 (1947).)

s. a. 1, 312

**4-Chinazolone**

316.



4-Chloranthranilsäure u. Formamid im Oelbad 45 Min. auf 130° u. hierauf 1 $\frac{1}{4}$  Stdn. auf 175° erhitzt  $\rightarrow$  7-Chlor-4-chinazolon. A: 84%. (C. C. Price, N. Leonard u. D. Y. Curtin, Am. Soc. 68, 1305 (1946).)

**Diketopiperazine**

s. 1, 311

**Chinoxalinring**

s. 1, 350

**Thiazole**

s. 1, 472—8; 2, 552—4

**Thiazolidine**

s. 2, 543

**Flavin-Synthese**

s. 2, 102

**Triazolring-Synthese****Hydrazide aus Carbonsäureestern**

317.



Zu Ameisensäureäthylester in Alk. vorsichtig unter Schütteln innerhalb 10 Min. 85%ig. Hydrazin-hydrat gegeben, nach Abklingen der Reaktion 18 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, den größten Teil des W. u. Alk. bei Unterdruck abdestilliert, das zurückbleibende Formylhydrazid unter gewöhnlichem Druck 3 Stdn. erhitzt, während denen die Temp. von 150° auf 200° erhöht wird, und hierauf das Reaktionsprodukt teilweise als Hydrochlorid isoliert  $\rightarrow$  4-Amino-1,2,4-triazol. A: 80—81%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 24, 12 (1944).)

**Alkali****Azomethine**

s. 1, 244

C : NR

**Hydrazone**

C : NNHR

**Wolff-Kishner-Reduktion**

s. 1, 80—2; 2, 95—100; 3, 57

**Alkyl-3-thioketo-5-keto-6-benzyl-triazine-1, 2, 4**

s. 2, 370

○

*Natriumhydroxyd**NaOH***N,N-Dialkylaniline aus Anilinen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NR}_2$ 

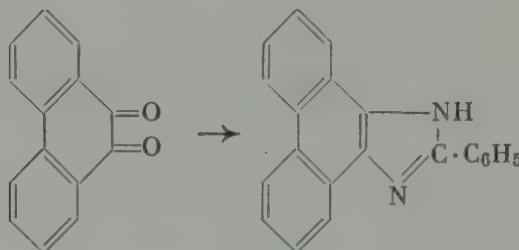
318. Amine werden mit Trialkylphosphat erhitzt u. hierauf mit NaOH hydrolysiert. A: 53—95%. — B: o-Chloranilin u. Triäthylphosphat  $\rightarrow$  o-Chlordiäthylanilin. A: 91%. (W. B. s. D. G. Thomas, J. H. Billman u. C. E. Davis, Am. Soc. 68, 895 (1946).)

**Chinoline**

s. 1, 610

**Imidazole**

319.



Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd, 28%ig. wss.  $\text{NH}_3$  u. NaOH in Alk. 2 Stdn. auf dem Dampfbad  $\rightarrow$  2-Phenylphenanthrimidazol. A: 70 bis 73 %. (W. B. s. E. A. Steack u. A. R. Day, Am. Soc. 68, 771 (1946).)

**Oxazolone**

s. 1, 313

*Kaliumhydroxyd**KOH***Oxime** $\text{CO} \rightarrow \text{C:NOH}$ 

s. 2, 372

**Chinoline aus Isatinen**

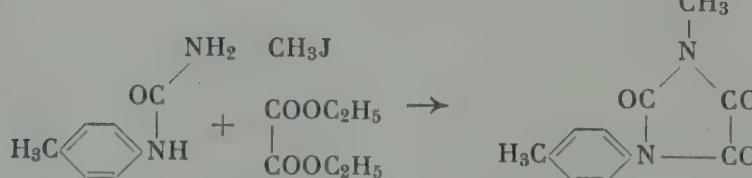
s. 1, 555; 2, 602/3; 3, 761

*Natrium/Alkohol**NaOR***Chinolinring**

s. 2, 650

**Imidazolidinring**

320.

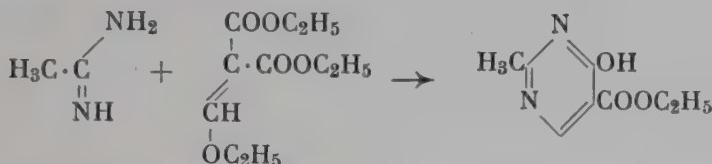


Eine Lsg. von Na in abs. Alk. unter Schütteln zu einer Mischung von p-Tolylharnstoff u. Oxalsäurediäthylester gegeben, Methyljodid

u. abs. Alk. zugefügt u. 30 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  N-p-Tolyl-N'-methylparabansäure. A: 90%. (W. B. s. A. R. Todd u. N. Whittaker, Soc. 1946, 628.)

### Pyrimidinring

321.

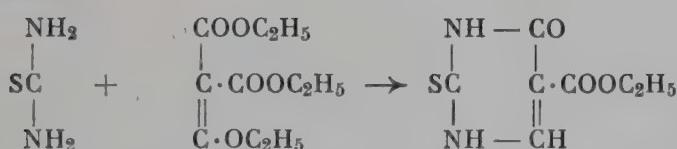


Eine Lsg. von Na in abs. Alk. bei 0° unter Rühren mit Acetamidinhydrochlorid u. nach wenigen Min. mit Aethoxymethylenmalonsäure-diäthylester versetzt, 3 Stdn. bei 0° weitergerührt, nochmals eine Lsg. von Na in Alk. zugegeben, langsam auf Zimmertemp. erwärmen u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  2-Methyl-4-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylester. A: 86%. (T. A. Geißmann, J. org. Chem. 11, 741 (1946).)

s. a. 1, 314; 2, 373–6, 434

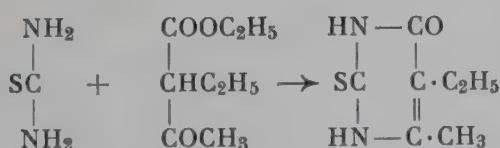
### Thiouracile

322.



Zu einer Lsg. von Na u. Thioharnstoff in abs. Alk. langsam unter Rühren Aethoxymethylenmalonsäure-diäthylester gegeben, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht u. hierauf über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  2-Thio-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylester. A: 85%. (E. Ballard u. T. B. Johnson, Am. Soc. 64, 794 (1942).)

323.



Durch Kondensation von Thioharnstoff mit  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern können 5- u. 6-subst. Thiouracile erhalten werden. — Verfahren. Thioharnstoff wird mit dem  $\beta$ -Ketocarbonsäureester in einer Lsg. von Na in abs. Alk. 6–7 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt u. über Nacht stehengelassen u. im Vakuum bei 40–50° bis fast zur Trockene eingedampft. — B: Thioharnstoff u.  $\alpha$ -Aethylacetessigsäureäthylester  $\rightarrow$  5-Aethyl-6-methyl-2-thiouracil. A: 53%. (W. B. s. G. W. Anderson u. a., Am. Soc. 67, 2197 (1945).)

### Barbitursäuren

s. 1, 315

**Harnsäuren**  
s. 1, 360

**Oxazolidin-dione**  
s. 1, 316

*Kalilauge/Alkohol*

*KOR*

**Chinolinring-Synthese**  
s. 2, 651

*Kaliumalkoholat*

**$\alpha$ -Isonitrosoketone aus Ketonen**  
s. 1, 317; 2, 145

$\text{COCH}_2 \rightarrow \text{COC} = \text{NOH}$

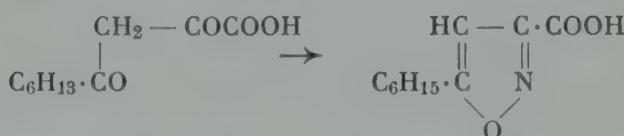
*Natriumcarbonat*

$\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Pyrazole**  
s. 3, 283

**Isoxazole**

324.



1 g Oenanthoylbrenztraubensäure in Alk. mit einer Lsg. von Hydrazin-hydrochlorid, hierauf mit Na-Carbonat versetzt u. am nächsten Tag aufgearbeitet  $\rightarrow$  0,9 g 5-Hexylisoxazol-3-carbonsäure. (Halit Keskin, Rev. faculté sci. univ. Istanbul, 11A, Nr. 1/2.1 (1946); C. A. 40, 5427, 3.)

**Thiazole**  
s. 2, 559

**Selenazole**  
s. 2, 580

*Kaliumcarbonat*

$\text{K}_2\text{CO}_3$

**$\alpha, \beta$ -ungesättigte Amine aus Aldehyden**  
s. 2, 380

$\leftarrow$

**Chinoline aus Isatinen**  
s. 2, 604

$\uparrow$

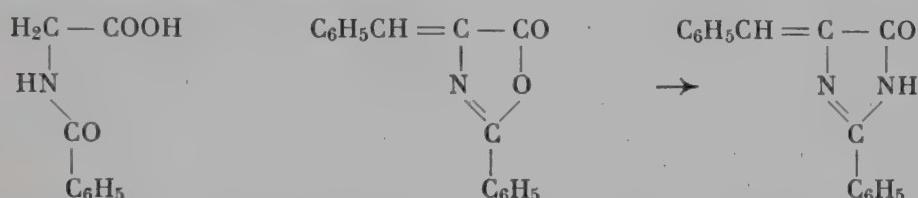
**Pyrimidine**  
s. 2, 381

$\circ$

**Purine**  
s. 2, 440

**Glyoxalidone über Oxazolone**

325



Hippursäure u. Benzaldehyd mit Acetanhydrid u. geschmolzenem K-Acetat unter anfänglichem Röhren langsam auf dem Wasserbad erhitzt u. nach 1 Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  2-Phenyl-4-benzal-5-oxazolon (A: 95,1 %) in W.-Alk. mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter wiederholtem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags solange zum Sieden erhitzt, bis nichts mehr ausfiel  $\rightarrow$  2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalidon (A: 95,4 %). (D. L. Williams u. A. R. Ronzio, Am. Soc. 68, 647 (1946).)

*Natriumacetat* $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Osazone**

326. 45 g 5-Desoxy-l-sorbose mit 160 g Phenylhydrazinhydrochlorid u. Natriumacetat-trihydrat in W. 40 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Phenyl-5-desoxy-l-sorbosazon (Ausg. f. 254). A: 80 %. (P. P. Regna, Am. Soc. 69, 246 (1947).)

**Semicarbazone** $\text{CO} \rightarrow \text{C : NNHCONH}_2$ 

s. 1, 319

**Pyrrolsynthese**

s. 2, 377

**Chinoxaline**

s. 2, 378

*Kaliumacetat* $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Oxime aus Ketonen** $\text{CO} \rightarrow \text{C : NOH}$ 

s. 1, 318

**Semicarbazone** $\text{CO} \rightarrow \text{C : NNHCONH}_2$ 

s. 2, 379

*Kaliumcyanid* $\text{KCN}$  **$\alpha$ -Aminosäuren aus Ketonen**

s. 1, 568

 $\text{CO} \rightarrow \text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$

<i>Ammoniak</i>	$NH_3$
<b>4-Amino-5-arylpyrimidine</b>	○
s. 2, 382	
 <i>Piperidin</i>	 $C_5H_{11}N$
<b>Cyanine aus Nitrosoverbindungen</b>	$NO \rightarrow N : C$
s. 2, 383	
 <b>Pyridinring-Synthese</b>	○
s. 2, 658	
 <b>Chinoline</b>	
s. 1, 609	
 <i>Pyridin</i>	 $C_5H_5N$
<b>Oxime</b>	$CO \rightarrow C : NOH$
327. 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-8-aldehyd mit Hydroxylamin-sulfat u. Pyridin in abs. Alk. 24 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht $\rightarrow$ 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-8-aldehyd-oxim. A: 87,5%. (J. M. Griffing u. R. C. Elderfield, J. org. Chem., 11, 132 (1946).)	
s. a. 2, 384	
 <b>Semicarbazone</b>	 $CO \rightarrow C : NNHCONH_2$
s. 1, 323	
 <b>Chinoline</b>	○
s. 1, 610	
 <i>Bariumoxyd</i>	 $BaO$
<b>Hydrazone</b>	$CO \rightarrow C : NNH_2$
s. 1, 324	
 <i>Magnesiummethyлат</i>	 $Mg(OR)_2$
<b>Barbitursäuren</b>	○
s. 1, 325/6	
 <i>Zink</i>	 $Zn$
<b>Sek. aus prim. Aminen</b>	$NH_2 \rightarrow NHR$
s. 2, 386	
 <i>Zinkchlorid</i>	 $ZnCl_2$
<b>Austausch von Hydroxyl gegen Aminogruppen</b>	$OH \rightarrow NH_2$

328. 3-Oxy-2-naphtoesäure mit 28%ig. wss. NH<sub>3</sub> u. ZnCl<sub>2</sub> im Autoklaven unter ständigem Rühren oder Schütteln allmählich auf 195° erhitzt u. 36 Stdn. bei dieser Temp. bei ca. 400 lb. Druck belassen → 3-Amino-2-naphtoesäure. A: 66—70%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 19 (1942).)

**2,3-subst. Chinoline u. Acridine**



s. 1, 620

*Aluminiumoxyd*

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff  
im Ring**



s. 1, 327/8; 2, 387

*Ammoniumformiat*

NH<sub>4</sub>OOCH

**Amine aus Ketonen**

CO → CHNH<sub>2</sub>

**Leuckartsche Reaktion**

s. 2, 388

**Azadipyrromethine**



s. 1, 329

*Ammoniumacetat*

NH<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)

s. 2, 389

*Formamid*

HCONH<sub>2</sub>

**Amine aus Ketonen**

CO → CHNH<sub>2</sub>

s. 2, 390

*Harnstoff*

CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**Ar. Nitramine aus Nitrophenolen**

OH → NH<sub>2</sub>

329. 1 Mol Pikrinsäure mit 3 Mol Harnstoff 36 Stdn. in einem o,p-Dichlorbenzol-Bad auf 173° erhitzt → Pikramid. A: 88%. (E. Y. Spencer u. G. F. Wright, Can. J. Research 24 B, 204 (1946). Methode s. O. Kym, J. pr. 75, 323 (1907).)

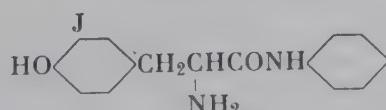
*Papain*



**Enzymatische Trennung von Stereoisomeren  
Carbonsäureanilide aus Carbonsäuren**

COOH → CONHR

330.



N-Benzoyl-3-fluor-d,l-tyrosin in wss. NaOH-Na-Acetat gelöst, filtriert, mit Citrat-Puffer, Cystein-hydrochlorid, Anilin u. einer wss. Papain-Lsg. versetzt, mit Essigsäure auf ein pH von 5,8 gebracht u. 2 Wochen bei 40° stehengelassen, wobei wiederholt 50%ig. Essigsäure zugegeben wurde → N-Benzoyl-3-fluor-l(-)-tyrosylanilid. A: 91%. — Aus dem Filtrat kann das d-Isomere gewonnen werden. (C. Niemann u. M. M. Rapport, Am. Soc. 68, 1671 (1946).)

**Acetanhydrid****Formylierung**

s. 2, 391

**Sydnone**

331. 0,1 Mol N-Nitroso-N-(p-methoxyphenyl)-glycin mit Acetanhydrid gemischt u. vor Sonnenlicht geschützt 24 Stdn. stehengelassen → 14,7 g p-Methoxyphenylsydnon. Durch Erhitzen mit HCl geben die Sydnone die entsprechenden subst. Phenylhydrazine. Da erstere im Vergleich zu letzteren u. ihren Salzen relativ stabil sind, könnten sie als Reagenzien zur Charakterisierung von Oxoverbindungen verwendet werden. (W. B. s. R. A. Eade u. J. C. Earl, Soc. 1946, 591.)

**Phenol****N-subst. 5-Aminoacridine**

s. 2, 448

**Chinoxalin-Ringschluß**

s. 1, 350

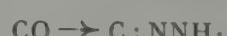
**Ameisensäure****Methylierung von prim. u. sek. Aminen****Allgemeine Methode**

332.



90%ig. Ameisensäure unter Wasserkühlung langsam mit  $\beta$ -Phenyläthylamin u. hierauf mit 37%ig. Formaldehyd versetzt, in ein 90 bis 100° warmes Oelbad gestellt, bis nach 2—3 Min. Gasentwicklung beginnt, das Oelbad 15—20 Min. entfernt, bis die Gasentwicklung nachläßt, u. hierauf im Bad noch 8 Stdn. auf 95—100° erhitzt →  $\beta$ -Phenyläthyldimethylamin. A: 74—83%. (R. N. Icke, B. B. Wisegarver u. G. A. Alles, Org. Synth. 25, 89 (1945).)

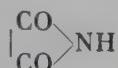
s. a. 2, 352

**Essigsäure****Hydrazone**

s. 2, 396/7

**Phtalylderivate von Aminen****Phtalimide**

s. 1, 332

**Harnstoffe aus Aziden**

s. 1, 334

**Azoverbindungen aus Chinonen und Hydrazinen**

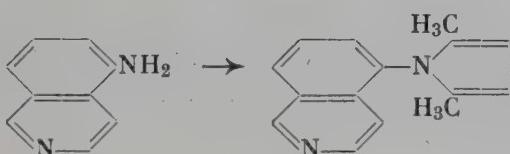
s. 2, 392

←

**Pyrrolring**

○

333.

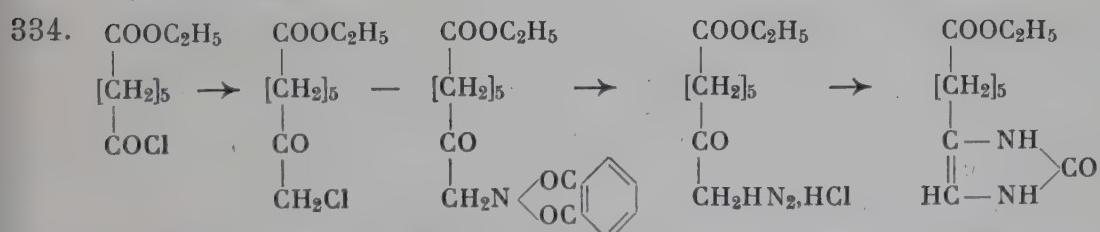


5-Aminoisochinolin u. Acetonylaceton in Eisessig-Alk. in Ggw. von 2 Tropfen 1:1 HCl 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 5-(2,5-Dimethyl-1-pyrryl)-isochinolin. A: 83%. (W. B. s. H. Gilman u. a., Am. Soc. 69, 1946 (1947); 68, 326, 978 (1946).)

s. a. 1, 335/6

**Copyrine**

s. 2, 403

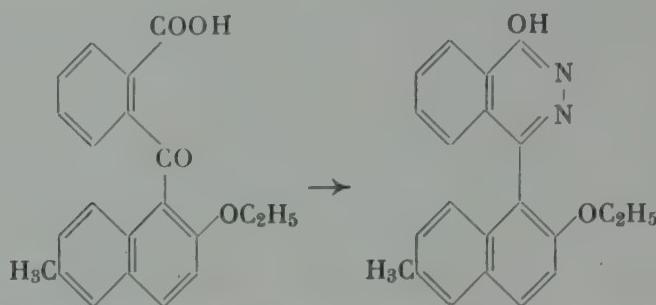
**Glyoxalinring**

Eine äther. Lsg. von Diazomethan über KOH-Plätzchen in eine eisgekühlte Lsg. von 18,4 mg  $\epsilon$ -Chlorformylcapronsäure-äthylester in abs. Ae. destilliert, 20 Stdn. stehengelassen u. unter Rühren trockenen HCl eingeleitet, bis sich kein N<sub>2</sub> mehr entwickelte → 17,7 mg 8-Chlor-7-oxo-octansäure-äthylester, davon 7,5 mg mit K-Phtalimid in trockenem Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 9,6 mg 8-Phtalimido-7-oxo-octansäureäthylester mit 6-n. HCl 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, über Nacht abgekühlt, filtriert, aus dem Filtrat durch 3-maliges Abdampfen mit W. im Vakuum überschüssigen HCl entfernt, in W. mit KCNO versetzt, mit Essigsäure auf ein p<sub>h</sub> 4–5 eingestellt u. 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt → 2,3-Dihydro-2-oxo-4-imidazolcapronsäure. A: 63%. (W. B. s. K. Dittmer, M. F. Ferger u. V. du Vigneaud, J. biol. Chem. 164, 19 (1946).)

s. a. 1, 337

**Phtalazine**

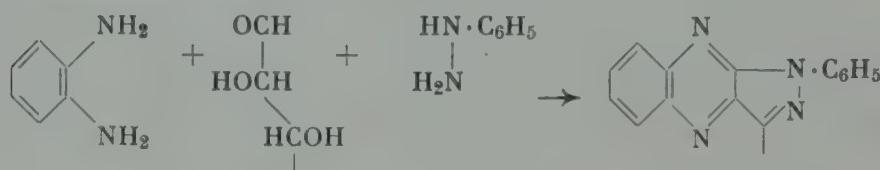
335.



*o-(2-Aethoxy-6-methyl-1-naphtoyl)-benzoësäure u. Hydrazinhydrat in Essigsäure 3—4 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 4-Oxy-1-(2'-äthoxy-6'-methyl-1'-naphtyl)-phtalazin. A: ca. 100 %. (R. Royer, Ann. chim. [12], 1, 416 (1946).)*

**1-Phenylflavazole zur Charakterisierung von Kohlehydraten**

336.



Maltose, o-Phenyldiamin u. W. mit Phenylhydrazin-hydrochlorid u. Eisessig gemischt u. unter CO<sub>2</sub> 8—12 Stdn. im Oelbad auf 95—105° erhitzt → Maltose-(1-phenylflavazol)-derivat. Roh-A: 55—60 %. (W. B. s. G. Neumüller, Ark. Kemi, 21 A, Nr. 19 (1946). Methode s. H. Ohle u. a., B. 74, 13, 279, 398 (1941); 75, 1536 (1942); 77, 507 (1944).)

**Malonsäure****Piperidin-Ringschluß**

s. 2, 671

**Carbonat** $CO_3^{--}$ **Carbonsäureamide aus Carbonsäuren** $COOH \rightarrow CONH_2$ 

s. 2, 393

**Dicyandiamid**

337. Isocapronsäure u. Dicyandiamid 6 Stdn. auf 200—208° erhitzt → Isocapronamid. A: 83,3 %. (M. T. Dangyan u. a., Proc. Acad. Sci. Armenian S. S. R., 1945, II. Nr. 4. 107. W. B. s. Proc. Acad. Sci. Armenian S.S.R., 1945, II. Nr. 3. 71 u. Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R., 1942, Nr. 9/10, 53; C. A. 40, 3399.)

**Nitrile aus Carbonsäuren**

338. Eine Mischung von Valeriansäure u. Dicyandiamid innerhalb 5 Stdn. langsam destilliert  $\rightarrow$  Valeronitril. A: 72%. (M. T. Dangyan u. M. A. Organisyan, Proc. Acad. Sci. Armenian S.S.R., 1945, II. Nr. 2, 41; C. A. 40, 2783, 3.)

*Ammoniumnitrat***Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff**  
s. 2, 394*Stickstoffwasserstoffsäure***Abbau von Carbonsäuren zu Aminen**  
s. 1, 338/9*Phosphazoverbindungen***Subst. Carbonsäureamide aus Carbonsäuren** COOH  $\rightarrow$  CONHR

339. O<sub>2</sub>N  COOH + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = P — NH C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  $\rightarrow$  O<sub>2</sub>N  CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
p-Nitrobenzoësäure u. Phenylphosphazoanilid in Toluol unter Rühren 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  p-Nitrobenzoësäureanilid. A: 83%. (W. Einzelheiten, Begrenzung der Methode u. B. s. G. W. Grimmel, A. Guenther u. J. F. Morgan, Am. Soc. 68, 539 (1946).)

*Phosphorsäure***Nitrile aus Carbonsäuren**

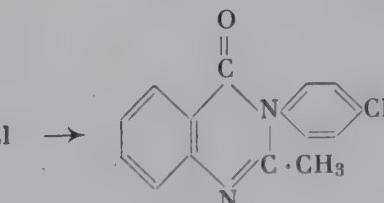
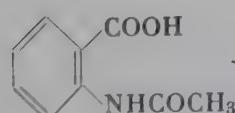
340. Adipinsäure u. NH<sub>3</sub> in Ggw. von 2–3% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 150–210°  $\rightarrow$  Adipinsäurenitril. A: 80–84%. (W. B. s. V. M. Zoroastrova, S. R. Rafikov u. B. A. Arbuzov, Bull. acad. sci. U.d.S.S.R., Classe sci. chim., 1945, 120; C. A. 40, 3402, 9.)

**Skraupsche Chinolin-Synthese**

s. 2, 676

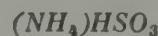
**Benzimidazolderivate zur Charakterisierung  
von Kohlehydraten**  
s. 1, 340*Phosphortrichlorid***4-Chinazolone**

341.



N-Acetylanthranilsäure u. p-Chloranilin in Toluol unter Röhren tropfenweise innerhalb 15 Min. mit  $\text{PCl}_3$  versetzt u. 2 Stdn. unter Röhren u. Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Methyl-3-p-chlorphenyl-4-chinazolon. A: 69—80%. (W. B. s. H. W. Grimmel, A. Guenther u. J. F. Morgan, Am. Soc. 68, 542 (1946).)

*Ammoniumhydrogensulfit*



**Austausch von Hydroxyl gegen Aminogruppen  
unter milden Bedingungen**



**Bucherer-Reaktion**

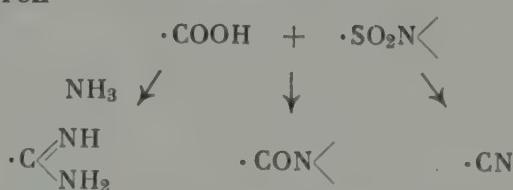
s. 2, 395

*Sulfonamide*

**Amidine, Carbonsäureamide u. Nitrile  
aus Carbonsäuren**



342.



Bei der Reaktion von Sulfonamiden mit Carbonsäuren können je nach den Reaktionsbedingungen Amidine, Amide oder Nitrile entstehen. — B: p-Carboxyphenyl-methylsulfon u. Benzolsulfonamid 1½ Stdn. unter Röhren auf 220—225° erhitzt, hierauf trockenes  $\text{NH}_3$  über die Oberfläche geleitet, bis nichts mehr absorbiert wurde, die Temp. innerhalb 10 Min. auf 255—260° erhöht u. nach 2 Stdn. aufgearbeitet  $\rightarrow$  p-Amidinophenylmethylsulfon-chlorhydrat. A: 60%. — Benzoësäure u. Benzolsulfondimethylamid auf 235—240° erhitzt u. nach ¼ Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  Benzdimethylamid. A: 83%. — 2,4-Dichlorbenzoësäure u. Benzolsulfonamid 2 Stdn. auf 225° erhitzt  $\rightarrow$  2,4-Dichlorphenylcyanid. A: 80,7%. (W. B. s. P. Oxley u. a., Soc. 1946, 763.)

*Schwefeldioxyd*

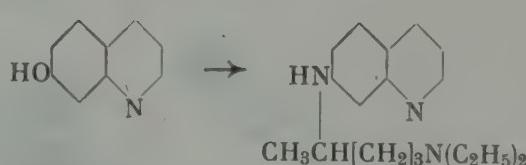


**Sek. aus prim. Aminen u. Phenolen**



**Bucherer-Reaktion**

343.



1-Diäthylamino-4-aminopentan mit 7-Chinolinol in einer wss.  $\text{SO}_2$ -Lsg. bei 100 mm Hg Ueberdruck ca. 40 Stdn. gekocht, bis die sich abscheidende Oelschicht nicht mehr zunahm  $\rightarrow$  4-Diäthylamino-1-

methylbutylamino-7-chinolin. A: 50%. (W. B. s. E. B. Hartshorn u. S. L. Baird, jr., Am. Soc. 68, 1562 (1946). Methode s. Synth. Meth. 1, 341.)  
s. a. 1, 341

*Schwefelsäure*

$H_2SO_4$

**Hydrazone**  
s. 1, 342

$CO \rightarrow C : NNHR$



**Skraupsche Chinolinsynthese**

s. 1, 572

**Pyrimidinring**

s. 1, 344

**Pyrazinring**

**Pterine**  
s. 1, 345; 2, 398

*Kupferchromit*

$CuCr_2O_4$

**Piperidin-Ringschluß**

s. 2, 399



*Hydrochloride von org. Basen*



**4-Glucosidaminopyrimidine**  
s. 2, 404

**Amine mit Formaldehyd**

s. 1, 599



**Tetrahydropyridinring**

s. 1, 600

**2,3-subst. Chinoline**

s. 1, 620

**Chinoxalinring**

s. 1, 350

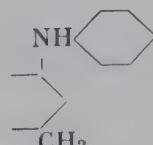
**J**

**Jod**

**Sek. aus prim. Aminen u. Phenolen**

$OH \rightarrow NHR$

344.



3-Retenol, Anilin u. etwas Jod im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 250° erhitzt → Phenyl-3-aminoren. A: 95 %. (W. B. s. K. J. Karrman, Svensk. kem. Tidskr. 58, 92 (1946).)

*Salzsäure**HCl***4-Glycosidaminopyrimidine** $\leftarrow$ 

s. 2, 404

 **$\alpha$ -Isonitrosoketone**

COC : NOH

s. 1, 783

**Die Reaktion von Dimethylaminobenzaldehyd mit Aminen**

C : N

s. 2, 400

**Hydrazone**CO  $\rightarrow$  C : NNHR

s. 1, 347/8

**2,4-Dinitrophenyl-semicarbazid als Reagens für Oxoverbindungen**CO  $\rightarrow$  C : NNHCONHR

s. 2, 401

**Kondensationen mit  $\beta$ -Diketonen**

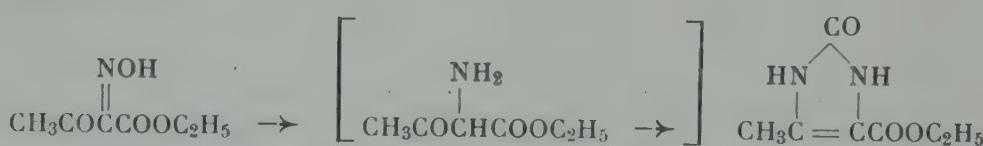
○

**Copyrin- und Pyrazol-Ringschluß**

s. 2, 403

**Imidazolone**

345.



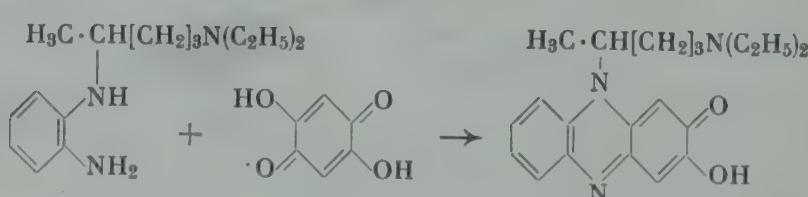
$\alpha$ -Oximino-acetessigsäure-äthylester mit Pd-Kohle in Alk. u. verd. HCl bei 50 at u. 30—50° 20 Min. hydriert, filtriert, 5-n. HCl u. eine wss. Lsg. von K-Cyanat zugegeben → 4-Methyl-5-carbäthoxyimidazolon-2. A: 81,5 %. (W. B. s. R. Duschinsky u. L. A. Dolan, Am. Soc. 67, 2079 (1945).)

**Chinoxaline**

s. 1, 350

**Phenazine**

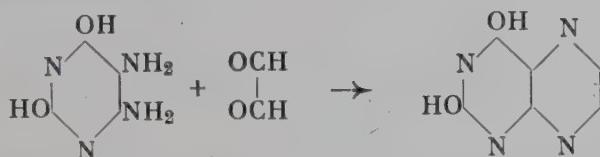
346.



2-Amino-N-(4-diäthylamino-1-methylbutyl)-anilin u. 2,5-Dioxochinon in HCl in verschlossener Flasche geschüttelt u. nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. aufgearbeitet  $\rightarrow$  2-Keto-3-oxy-9-(4'-diäthylamino-1'-methylbutyl)-phenazin. A: 75%. (W. B. s. R. G. Jones u. H. A. Shonle, Am. Soc. 68, 2246 (1946).)

### Pyrazinring-Synthese Pyrimido[4,5-b]pyrazine

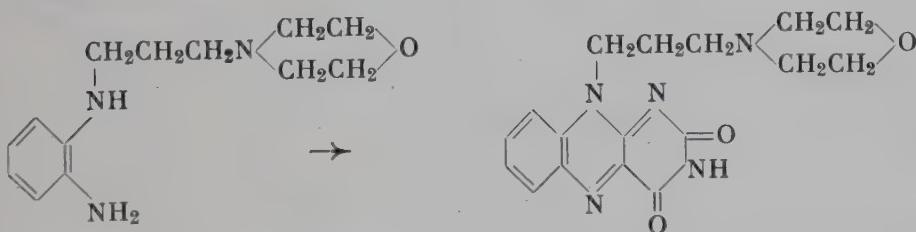
347.



5,6-Diamino-2,4-dioxypyrimidin in 2-n. HCl mit einer wss. Lsg. von Glyoxal-bisulfit versetzt u. 1 Stde. gekocht  $\rightarrow$  2,4-Dioxypyrimido-[4,5-b]pyrazin. A: 87%. (W. B. s. C. K. Cain, M. F. Mallette u. E. C. Taylor, jr., Am. Soc. 68, 1996 (1946); 69, 1814 (1947).)

### Isoalloxazine

348.

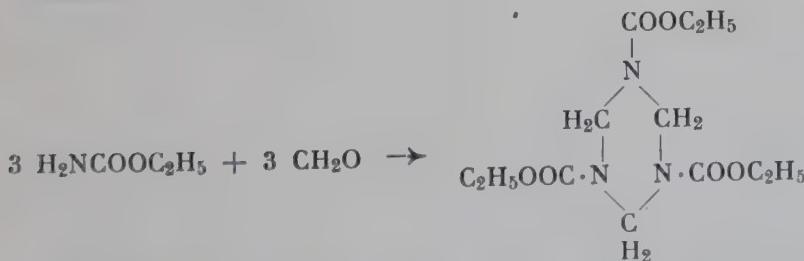


*o*-(3-Morpholinopropylamino)-anilin mit Alloxan in Methanol-HCl,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad  $\rightarrow$  10-(3-Morpholinopropyl)-isoalloxazinhydrochlorid-dihydrat. A: 70%. (W. B. s. R. R. Adams, C. A. Weisel u. H. S. Mosher, Am. Soc. 68, 883 (1946).)

s. a. 2, 402

### Triazine

349.



Zu Urethan u. Formalin-Lsg. konz. HCl gegeben u. nach Abklingen der ersten Reaktion 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Tri-N-carboethoxy-trimethylentriamin. A: 95—100%. (C. S. Marvel u. a., Am. Soc. 68, 1681 (1946).)

*Eisen(III)-chlorid**FeCl<sub>3</sub>***Tetrazole aus Ringketonen**

s. 2, 334

*Nickel**Ni***Amine aus Ketonen**CO  $\rightarrow$  CHNH<sub>2</sub>

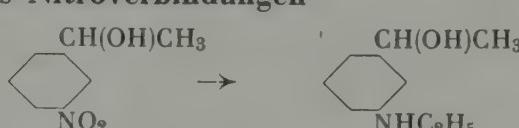
350.



Acetophenon in fl. NII<sub>3</sub> mit Raney-Ni bei 150° u. 5000–3500 lb. 4–6 Std. hydriert, bis kein H<sub>2</sub> mehr absorbiert wird  $\rightarrow$   $\alpha$ -Phenyläthylamin. A: 44–52 %. (W. B. s. J. C. Robinson, jr. u. H. R. Snyder, Org. Synth. 23, 68 (1943).)

**Alkylamine aus Nitroverbindungen**NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NHR

351.



m-Nitrophenyl-methylcarbinol mit Acetaldehyd u. Raney-Ni in Ggw. von Na-Acetat hydriert  $\rightarrow$  (m-Aethylaminophenyl)-methylcarbinol. A: 73 %. (C. S. Marvel u. C. G. Overberger, Am. Soc. 68, 185 (1946). Methode s. Emerson u. Mohrmann, Am. Soc. 62, 69 (1940).)

**Kernhydrierung unter gleichzeitiger Alkylierung** $\leftarrow$ **Hydroindole**

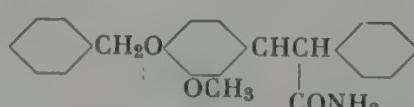
s. 2, 76

*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.**Ueber Halogenverbindungen***Amine**NH<sub>2</sub>

s. 1, 429

**Carbonsäureamide, auch subst., aus Carbonsäuren COOH  $\rightarrow$  CONH<sub>2</sub> über Carbonsäurechloride**

352.



Eine Mischung von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(3-methoxy-4-benzyloxy-phenyl)-propiionsäure u. SOCl<sub>2</sub> 10 Min. unter Rückfluß gekocht, überschüssiges SOCl<sub>2</sub> im Vakuum abdestilliert, den Rückstand in wasserfreiem Dioxan gelöst u. unter kräftigem Rühren in 1 l konz. NH<sub>4</sub>OH getropft  $\rightarrow$   $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(3-methoxy-4-benzyloxy-phenyl)-propionamid. A: 89 % (W. B. s. W. D. McPhee u. E. S. Erickson, jr., Am. Soc. 68, 624 (1946).)

s. a. 1, 352; 2, 122, 405/6; 3, 460

**Amidine**  
s. 1, 351



**Azaphenoxazine**  
s. 2, 407



*Ueber Stickstoffverbindungen*

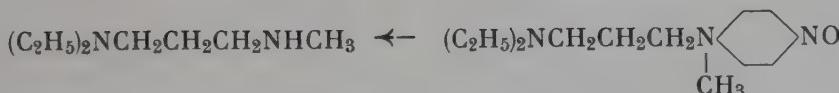
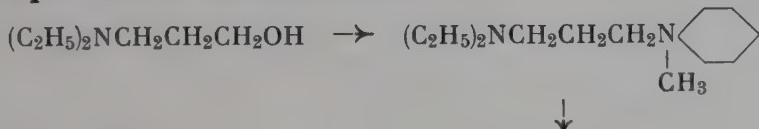
**Prim. Amine aus Aldehyden**  
s. 1, 353



**Sek. aliph. Amine aus Alkoholen**



353.



3-Diäthylamino-1-propanol mit  $\text{SOCl}_2$  in Chlf. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, im Vakuum eingedampft u. den Rückstand mit Methylanilin 2 Stdn. im Oelbad auf  $150^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1-Diäthylamino-3-methylanilinopropan (A: 90%) in  $\text{HCl}$  bei  $-6^\circ$  innerhalb 5 Stdn. mit 30%ig. wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt, das dabei entstandene p-Nitroso-derivat mit Ae. extrahiert, den Ae.-Rückstand mit Na-Bisulfit in W. 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt u. hierauf auf dem Wasserbad 15 Min. auf  $76^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1-Diäthylamino-3-methylanilinopropan (A: 65%). (W. B. s. R. Munch, G. T. Thannhauser u. D. L. Cottle, Am. Soc. 68, 1297 (1946). S. a. W. R. Boon, Soc. 1947, 307. Methode s. Braun, Heider u. Müller, B. 51, 737 (1918).)

**Sek. Amine aus Oxoverbindungen**



**über Azomethine**

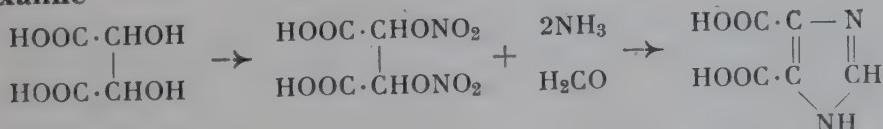
s. 1, 354 (Allgemeine Methode), 355

**4-Monoalkylamino-antipyrine**  
s. 1, 356

**Glyoxaline**



354.



Pulverisierte d-Weinsäure mit  $\text{HNO}_3$ , hierauf langsam innerhalb 15 Min. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1, 84) bei  $38\text{--}43^\circ$  versetzt, 3 Stdn. bei  $20\text{--}25^\circ$  stehen gelassen, abgepresst, innerhalb 10 Min. in Eiswasser gelöst, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, unterhalb  $-5^\circ$  mit konz.  $\text{NH}_3$  innerhalb

3–4 Stdn. versetzt, hierauf unterhalb 2° eine Lsg. von Hexamethylenetetramin aus Formalin u.  $\text{NH}_3$  innerhalb  $1/2$  Stde. zugegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Imidazol-4,5-dicarbonsäure (Ausg. f. 92). A: 43–48%. (H. R. Snyder, R. G. Handrick u. L. A. Brooks, Org. Synth. 22, 65 (1942).)

## Stickstoff †

NC  $\leftrightarrow$  N

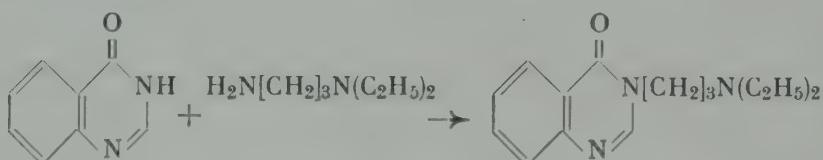
*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

### 3-subst. 4-Chinazolone

NH  $\rightarrow$  NR

355.



4-Chinazolon u.  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 150° erhitzt u. überschüssiges  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin mit  $\text{CS}_2$  als Dithiocarbonat entfernt  $\rightarrow$  3-( $\gamma$ -Diäthylaminopropyl)-4-chinazolone als Diprikat isoliert. A: 74%. (W. B. s. N. J. Leonard u. D. Y. Curtin, J. org. Chem. 11, 341 (1946).)

### Phenylierung von Aminen

s. 2, 408



### Phenylhydrazone aus Azomethinen

s. 1, 357

C : NR  $\rightarrow$  C : NNHR

### Subst. Carbonsäureamide aus Hydraziden über Azide

s. 1, 359

CONHNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CONHR

### Urethane aus Aziden

s. 1, 358, 389

CON<sub>3</sub>  $\rightarrow$  NHCOOR

### Subst. Iminoester

s. 2, 355

C  $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases}$  NR  
OR

### N-Nitro-N'-2,4-dinitrophenylharnstoff als Reagens für prim. und sek. Amine

s. 2, 409



### Azophenine

s. 2, 410



### Chinazoline

s. 1, 312



**Natriumäthylat***NaOR***Pyrimidinring**

s. 1, 605

**Harnsäuren**

s. 1, 360

**Kaliumcarbonat***K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>***Thiazin-Ringschluß**

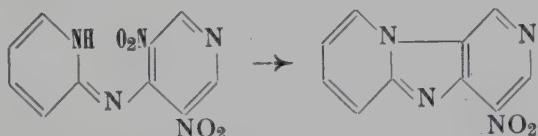
s. 2, 560

**Organische Basen****Oxindole**

s. 1, 361

**Triazafluorene**

356.



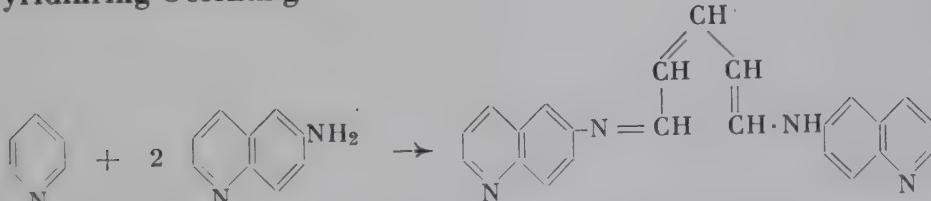
N-(3',5'-Dinitro-4'-pyridyl)-2-aminopyridin u. Chinolin 10 Min. unter Rückfluß gekocht → 1-Nitro-3,9,12-triazafluoren. A: 75%. (W. B. s. V. A. Petrow u. J. Saper, Soc. 1946, 588.)

**Silberoxyd***Ag<sub>2</sub>O***Carbonsäureamide***COCl → CH<sub>2</sub>CONHR***Aufbau um 1 C-Atom**

s. 1, 631

**Bromcyan***BrCN***Pyridinring-Oeffnung***C*

357.



Frisch dest. Pyridin u. 6-Aminochinolin mit Bromcyan (CNBr) in Ae. unter Kühlung umgesetzt → N-[5-(6-Chinolylamino)-2,4-penta-dienylidene]-6-aminochinolin. A: 75,8%. W. B. s. I. L. Knunyants u. T. Y. Kefeli, J. Gen. Chem. (U.d.S.S.R.), 15, 628 (1945); C. A. 40, 6079, 4)

*Hydrochloride von org. Basen* $\leftarrow$ **Acylierung von Aminen**NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NHAc

358. Durch Zusammenschmelzen eines Aminsalzes mit einem geringen Ueberschuß eines Carbonsäureamids kann die Aminogruppe mit guten Ausbeuten in wenigen Min. acyliert werden, ohne daß andere acylierbare Gruppen reagieren. — B:  $\alpha$ -Naphtylamin-hydrochlorid u. Acetamid  $\rightarrow$  N-Acetyl- $\alpha$ -naphtylamin. A: 80%. (W. B. s. A. Galat u. G. Elion, Am. Soc. 65, 1566 (1943).)

*Salzsäure*

HCl

**Chinolinring-Synthese** $\circ$ 

s. 2, 686

*Nickel*

Ni

**Hydrierende Spaltung von Azofarbstoffen bei gleichzeitiger Benzoylierung** $\leftarrow$ 

s. 2, 411

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Isoalloxazine, Flavinsynthese** $\circ$ 

s. 2, 102

**Halogen  $\uparrow$** NC  $\rightleftharpoons$  Hal*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

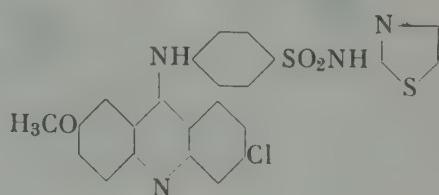
**Prim. Amine aus Halogeniden**Hal  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

359.  $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Bromacetal (Darst. s. Org. Synth. 23, 8) in abs. Alk. mit Trocken-eis-Aceton gekühlt, fl. NH<sub>3</sub> zugegeben u. 12 Stdn. bei ca. 2300 lb. unter Schütteln auf 120—130° erhitzt  $\rightarrow$  Aminoacetal. A: 32—39%. — Ebenso: Chloracetal  $\rightarrow$  Aminoacetal. A: 46%. (C. F. H. Allen u. J. H. Clark, Org. Synth. 24, 3 (1944).)  
s. a. 1, 364/5, 429; 2, 361, 412—5

**Sek. aus prim. Aminen**Cl  $\rightarrow$  NHR

- 360.



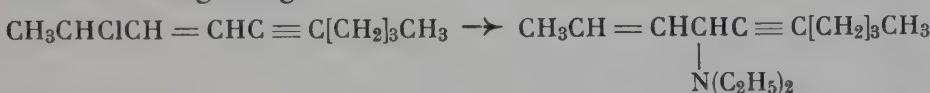
3,9-Dichlor-7-methoxyacridin u. Sulfathiazol in n-Amylalkohol ca. 2<sup>1/4</sup> Std. im Oelbad auf 120° erhitzt → N<sup>1</sup>-(2-Thiazolyl)-N<sup>4</sup>-[9-(3-chlor-7-methoxyacridyl)]-sulfanilamid-hydrochlorid. A: 81%. (W. B. s. L. J. Sargent u. L. Small, J. org. Chem. 11, 175 (1946).)

## **Alkylamino- aus Chlor-pyrimidinen**

## Tert. aus sek. Aminen

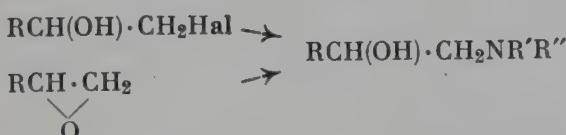
$$R_2NH \rightarrow R_2NR'$$

## **Unter Umlagerung**



Bei gewissen Aethylenhalogeniden (s. Original) findet Austausch des Halogens gegen basischen Stickstoff unter Umlagerung statt.  
— B: 11,5 g 2-Chlordec-3-en-5-in u. Diäthylamin 20 Stdn. auf 100° erhitzt → 10,5 g 4-Diäthylaminodec-2-en-5-in. (W. B. s. E. R. H. Jones, R. N. Lacey u. P. Smith, Soc. 1946, 940.)

## Aminoalkohole, N-subst. aus Halogenhydrinen



N-subst. Aminoalkohole wurden durch direkte Kondensation des entsprechenden Amins mit Brom- oder Chlor-hydrin oder einer Oxidoverbindung am besten bei 70—95° innerhalb 10—20 Stdn. hergestellt. (Viele B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1825 (1946).)

s. a. 2, 417

## Diamine, prim. und tert.



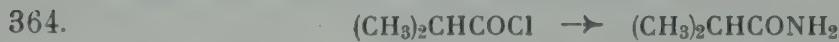
$\gamma$ -Brompropylphthalimid in Xylol mit Di-n-butylamin unter gelegentlichem Schütteln 10 Stdn. im Oelbad auf 140–150° erhitzt, abgekühlt, filtriert, das Xylol abdestilliert, mit HCl 6 Stdn. im Oelbad unter Rückfluß auf 140–150° erhitzt u. aufgearbeitet →  $\gamma$ -Di-n-butylamino-propylamin. A: 77–80%. (W. B. s. L. H. Amundsen u. J. J. Sanderson, Org. Synth. 24, 44 (1944).)

**Hydrazine aus Halogeniden**  
s. 1, 368; 3, 68

Hal  $\rightarrow$  NHNH<sub>2</sub>

**Carbonsäureamide aus Carbonsäurechloriden**

COCl  $\rightarrow$  CONH<sub>2</sub>



Isobutyrylchlorid (Darst. s. 473) unter schnellem Rühren zu ca. 28%ig. wss. NH<sub>3</sub>, das in einer Eis-Salz-Kältemischung steht, so getropft, daß die Temp. nicht über 15° steigt, u. noch 1 Stde. weitergerührt  $\rightarrow$  Isobutyrat (Ausg. f. 405). A: 78—83%. (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 25, 58 (1945). S. a. W. S. Bishop, Org. Synth. 25, 71 (1945).)

s. a. 2, 418/9

**Sulfonsäureacetamide aus Sulfonsäureamiden**  
s. 2, 420

NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NHAc

**Benzoylierung**  
s. 1, 447; 2, 421/2

**Methylamide**  
s. 2, 406

COCl  $\rightarrow$  CON<

**Carbonsäureanilide**  
s. 2, 423

**Diäthylamide**  
s. 2, 424

**Gallensäureamide**  
s. 2, 425

**Peptide**  
s. 2, 426

**Hydroxamsäuren aus Carbonsäurechloriden**  
s. 2, 478

COCl  $\rightarrow$  CONHOH

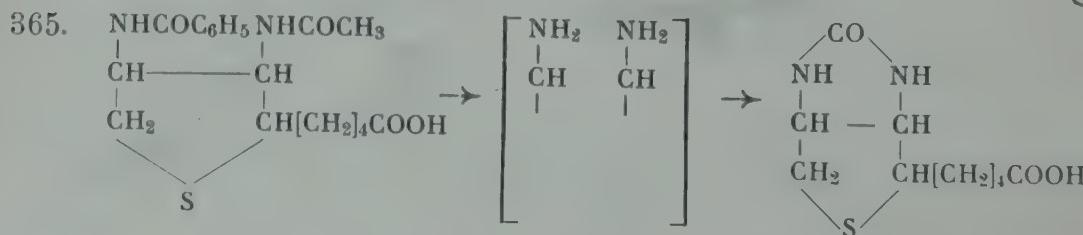
**Verkürzter Curtiuscher Abbau**  
s. 2, 427

CHCOOH  $\rightarrow$  CHNHCOOCH<sub>3</sub>

**Iothiocyanate aus Aminen**  
s. 1, 464

NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  N : C : S

**Thienoimidazole**



d,l-3-Acetamido-4-benzamido-tetrahydro-2-thiophenvaleriansäure mit Ba(OH)<sub>2</sub> in W. 16 Stdn. im Einschlußrohr auf 140° erhitzt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, zentrifugiert, das Filtrat konzentriert, mit Na-Carbonat u. anschließend bei 0° mit COCl<sub>2</sub> behandelt, bis die Lsg. Kongorotsauer ist → d,l-Hexahydro-2-oxo-1-thieno[3,4]-imidazol-4-valeriansäure (d,l-Biotin). A: 89 %. (W. B. s. S. A. Harris u. a., Am. Soc. 67, 2096 (1945). S. a. L. C. Cheney u. J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)

*Lithium**Li***Tert. aus prim. Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NR}_2$ 

366.



m-N,N-Dimethylaminoanilin in Ae. unter N<sub>2</sub> wiederholt mit CH<sub>3</sub>Li u. Aethyljodid behandelt → m-N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylphenylen-diamin. A: 71 %. — Dieses milde Verfahren scheint zur vollständigen Alkylierung von Aminen allgemein anwendbar zu sein. (H. Gilman, R. H. Kyle u. R. A. Benkeser, Am. Soc. 68, 143 (1946).)

*Lithiumamid**LiNH<sub>2</sub>***Tert. aus sek. und sek. aus prim. Aminen  
bei N-Heterocyclen** $\leftarrow$ 

367.



Zu einer Suspension von LiNH<sub>2</sub> u. p-Methoxybenzylaminopyridin in Bzl., die 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht worden war, eine Lsg. von Dimethylaminoäthylchlorid in Bzl. gegeben u. 6½ Stdn. unter Rückfluß gekocht → N,N-Dimethyl-N'-(p-methoxybenzyl)-N'-(*α*-pyridyl)-äthylen-diamin. A: 81 %.

Anstatt LiNH<sub>2</sub> kann auch NaNH<sub>2</sub> verwendet werden. Wenn bei der Darst. von sek. Aminen Chlor- oder Brom-hydrate an Stelle der freien Halogenide verwendet werden, muß die doppelte Menge Amid eingesetzt werden. Die besten Ausbeuten an sek. Aminen werden bei Verwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an prim. Aminen u. eines kleinen Ueberschusses an Amid u. bei einer Reaktionszeit von ca. 22 Stdn. erhalten (W. B. s. C. P. Huttner u. a., Am Soc. 68, 1999 (1946).)

*Natronlauge**NaOH***Sek. aus prim. Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHR}$ **Alkylierung von Sulfonsäureamiden**

s. 2, 428

**Guanidinopyrimidine**

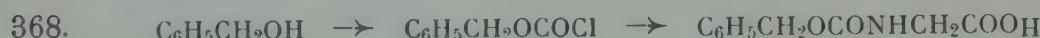
s. 2, 432

**Sek. u. tert. aus prim. Aminen**

s. 2, 429

**Benzoylierung von Aminocarbonsäuren**NH<sub>2</sub> → NHAc

s. 2, 430

**Urethane****Carbobenzoxyderivate von Aminen****Alkylchlorformate**

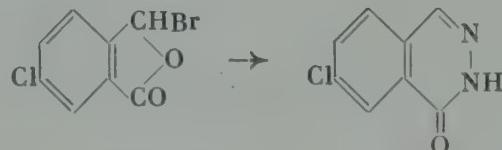
Eine eisgekühlte Lsg. von COCl<sub>2</sub> in Toluol unter gelindem Schütteln schnell mit Benzylalkohol versetzt, eine ½ Stde. unter Eiskühlung u. weitere 2 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen u. im Vakuum unterhalb 60° HCl, überschüssiges COCl<sub>2</sub> u. einen Teil des Toluols entfernt → Benzylchlorformat-Lsg. (A: 91—94%) unter Eiskühlung u. kräftigem Rühren innerhalb 20—25 Min. gleichzeitig mit 4-n. NaOH zu einer Lsg. von Glycin in 2-n. NaOH gegeben u. 10 Min. weitergerührt → Carbobenzoxyglycin (A: 86—91%). — Entsprechend: Benzylcarbamat. A: 91—94%. — Carbobenzoxyalanin. A: 80—90%. (H. E. Carter, R. L. Frank u. H. W. Johnston, Org. Synth. 23, 13 (1943).)

**Indolizidine**

s. 2, 431

**Phtalazone aus Halogenphtaliden**

369.



3-Brom-6-chlorophtalid in heißem W. gelöst, mit NaOH, hierauf mit einer Lsg. von Hydrazinsulfat in wss. NaOH versetzt, noch 10—15 Min. gekocht u. bei einem p<sub>h</sub> von wenig über 7 ausgefällt → 7-Chlorphtalazon. A: 95 %. (W. B. s. W. R. Vaughan u. S. L. Baird, jr., Am. Soc. 68, 1314 (1946). Methode s. S. Gabriel u. A. Neumann, B 26, 521 (1893).)

**Kalilauge**

KOH

**4-Alkylamino-chinazoline**

Cl → NHR

s. 3, 388

**Benzoylierung**NH<sub>2</sub> → NHAc

s. 2, 433

**Piperidine**  
s. 2, 474



**3-subst. 1-Phenyl-4-oxyprazole**  
s. 2, 492



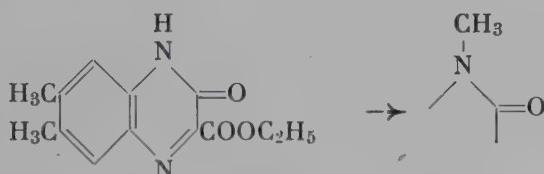
*Natrium/Alkohol*

*NaOR*

**N-Alkylierung**

$\text{NH} \rightarrow \text{NR}$

370.



3,4-Dihydro-3-keto-6,7-dimethyl-2-chinoxalincarbonsäure-äthylester zu einer Lsg. von Na in Alk. gegeben, 15 Min. gerührt, Methyljodid zugesetzt u. ca. 15 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3,4-Dihydro-3-keto-4,6,7-trimethyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester. A: 94%. (J. W. Wellman u. M. Tishler, Am. Soc. 69, 714 (1947).)  
s. a. 3, 320

**Pyrimidin-Ringschluß**  
s. 2, 434



*Natriumamid*

*NaNH<sub>2</sub>*

**Tert. aus sek. und sek. aus prim. Aminen  
bei N-Heterocyclen**  
s. 2, 435; 3, 367



**m-Amine aus o-Halogeniden  
unter Umlagerung**



371.



Zu  $\text{NaNH}_2/\text{fl. NH}_3$  aus fl.  $\text{NH}_3$  u. Na in Ggw. von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  innerhalb 15 Min. 4-Joddibenzothiophen gegeben, 30 Min. gerührt u. restliches  $\text{NaNH}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zersetzt  $\rightarrow$  3-Aminodibenzothiophen. A: 49,5 %. (H. Gilman u. J. F. Nobis, Am. Soc. 67, 1479 (1945). S. a. G. A. Martin, jr., Iowa State Coll. J. Sci. 21, 38 (1946); C. A. 41, 952d).

*Natriumcarbonat*

*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

**Methylierung von Aminoalkoholen  
Quartäre Ammoniumsalze**  
s. 2, 437

$\text{NR}_3^+$

**Urethane aus Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHCOOR}$ 

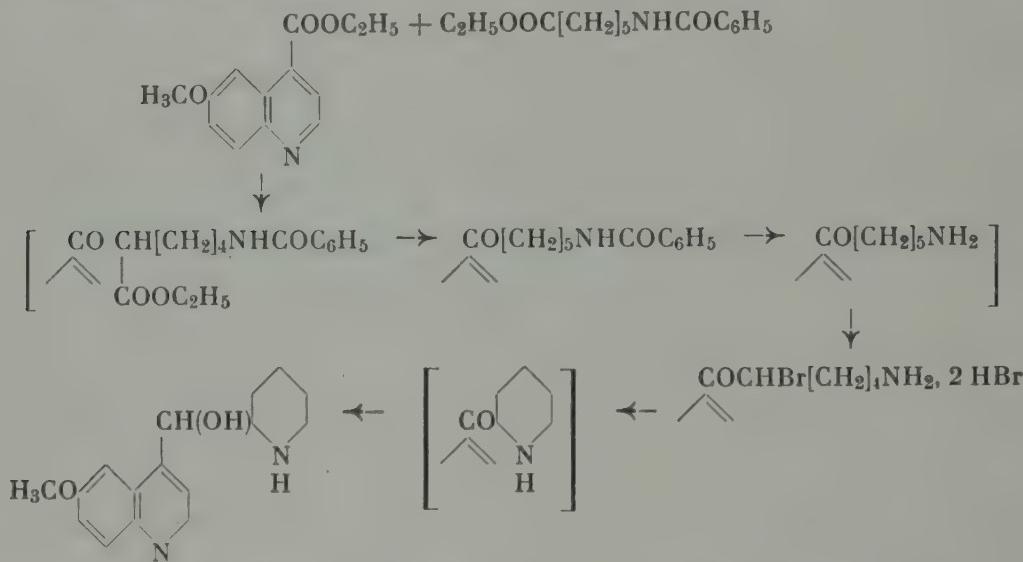
372.



3,3,3-Triphenylpropylamin-hydrochlorid mit Chlorameisensäureäthylester u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in W. geschüttelt  $\rightarrow$  N-(3,3,3-Triphenylpropyl)-carbaminsäureäthylester. A: fast 100%. (L. Hellermann u. R. L. Garner, Am. Soc. 68, 819 (1946).)

**Piperidinring-Synthese** **$\alpha$ -Piperidyl-carbinole**

373.



Chininsäureäthylester u.  $\epsilon$ -Benzamidocapronsäureäthylester in trockenem, thiophenfreiem Bzl. zu  $\text{NaNH}_2$  gegeben, unter Röhren innerhalb ca. 1 Stde. zum Sieden erhitzt, weitere 26 Std. unter Rückfluß gekocht, auf ca. 50° abgekühlt, unter kräftigem Schütteln HCl zugegeben, unter Röhren gelöst, Bzl. abdestilliert, den Rest 17 Std. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, unterhalb 25° mit wss. 33%ig. NaOH alkalisch gemacht, mit Chlf. extrahiert, den Chlf.-Extrakt seinerseits mit HBr extrahiert u. in der Wärme bromiert  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Brom- $\epsilon$ -chininyl-n-amylamin-dihydrobromid (A: 34,5%, unter Berücksichtigung des wieder gewonnenen Chininsäureäthylesters 57%) mit Na-Carbonat in Methanol-W. unter  $\text{N}_2$  50 Min. geschüttelt, mit Adams-Pt-Oxyd-Katalysator versetzt u. bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 1 bis 1½ Std. hydriert  $\rightarrow$  (6-Methoxychinolyl-4)- $\alpha$ -piperidylcarbinol (A: 85—86%). Gesamt-A: 29,4%, unter Berücksichtigung des wieder gewonnenen Chininsäureäthylesters 50,9%. (W. B. s. H. Sargent, Am. Soc. 68, 2688 (1946). S. a. die folgenden Arbeiten bis 68, 2721.)

**Isochinolinring-Synthese**

s. 2, 438

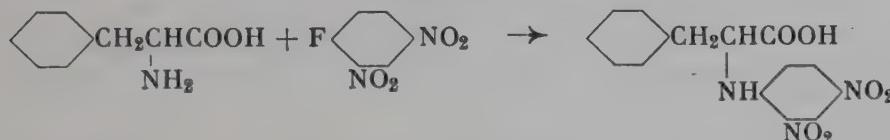
Natriumhydrogencarbonat

 $NaHCO_3$ 

Sek. Amine aus Fluoriden

 $F \rightarrow NHR$ Derivate von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren

374.



Die Reaktion von 2,4-Dinitro-fluorbenzol mit Aminogruppen kann zur Identifizierung von Proteinen u. Peptiden verwendet werden. Die entstehenden Derivate sind gegen saure Hydrolyse relativ beständig. — B: 0,2 g l-Phenylalanin,  $NaHCO_3$  u. 2,4-Dinitrofluorbenzol in W.-Alk. 2 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt  $\rightarrow$  0,27 g N-2,4-Dinitrophenyl-l-phenylalanin. (W. B. s. F. Sanger, Biochem. J., 39, 507 (1945).)

Kaliumcarbonat

 $K_2CO_3$ 

Tert. aus sek. Aminen

 $R_2NH \rightarrow R_2NR'$ 

s. 2, 439

Benzoylierung von Aminen

 $N \cdot COC_6H_5$ 

s. 3, 29

Isochinoline

○

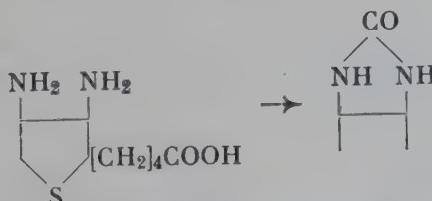
s. 1, 369

Acridine

s. 1, 755/6

Imidazolinring

375.



2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-3,4-cis-diaminothiophan-sulfat (Darst. s. 409) in 10%igem K-Carbonat unter Schütteln u. Eiskühlung bis zur sauren Reaktion mit  $COCl_2$  behandelt  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-5-ketoimidazolido-[4,5,c,cis]thiophan (d,l-Biotin). A: 90%. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

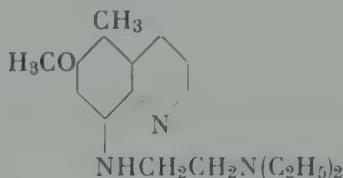
Xanthine-Purine

s. 2, 440

*Natriumacetat* $Na(CH_3COO)$ **Sek. aus prim. Aminen u. Halogeniden**Hal  $\rightarrow$  NHR

376. 8-Alkylaminoalkyl-aminochinoline aus Alkylaminoalkylhalogeniden wurden a) durch Erhitzen in abs. Alk., b) mit 1 Mol überschüssigem Aminochinolin als Puffer u. dem Salz des Halogenids in W., c) mit Na-Acetat als Puffer u. d) mit  $Na_2HPO_4$  u. Zitronensäure als Puffer für ein pH von 4,8 hergestellt. B. s. R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1524, 1516 (1946).)

377.



5-Methyl-6-methoxy-8-aminochinolin u. Diäthylamino-äthylchloridhydrochlorid in W.-Alk.-Dioxan-Aethylenglykol 78 Stdn. im Oelbad auf ca. 120° erhitzt u. während dieser Zeit Na-Aacetat-Trihydrat in 4 Portionen zugegeben  $\rightarrow$  5-Methyl-6-methoxy-8-(2'-diäthylamino-äthylamino)-chinolin. A: 40%, unter Berücksichtigung des wieder-gewonnenen Ausgangsmaterials 55%. — Ohne Zusatz von Dioxan u. Aethylenglykol betrug die Ausbeute nur 11%. (M. Carmack, L. W. Kissinger u. I. Von, Am. Soc. 68, 1551 (1946).)

*Kaliumacetat* $K(CH_3COO)$ 

s. 2, 436

*Natriumazid* $NaN_3$ **Azide aus Halogeniden**J  $\rightarrow$  N<sub>3</sub>

s. 1, 371

**Carbonsäureazide aus Carbonsäurechloriden** $COCl \rightarrow CON_3$ 

s. 3, 402

**Isocyanate aus Carbonsäurechloriden  
über Carbonsäureazide**

378.



Zu einer Lsg. von Na-Azid in W. unter gutem Rühren bei 10—15° Lauroylchlorid in Aceton gegeben, nach 1 Stde. die wss. Schicht möglichst vollständig entfernt, bei 60—70° allmählich zu Bzl. gegeben u. nach 1 Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  Undecylisocyanat. A: 81—86%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 24, 94 (1944).)

*Kaliumsalz* $K^+$  **$\alpha$ -Aminoketone aus  $\alpha$ -Halogenketonen**Hal  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 3, 334

*Diäthylanilin*

**Benzoylierung**  
s. 1, 373

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHCOC}_2\text{H}_5$

*Dimethylanilin u. Pyridin*

**Wasserlösliche Derivate von Oxyverbindungen und Aminen**  
s. 2, 442

←

←

*Pyridin*

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

**Subst. Hydroxylamine aus Halogeniden**  
s. 2, 265

←

**Benzoylierung**  
s. 1, 374/5

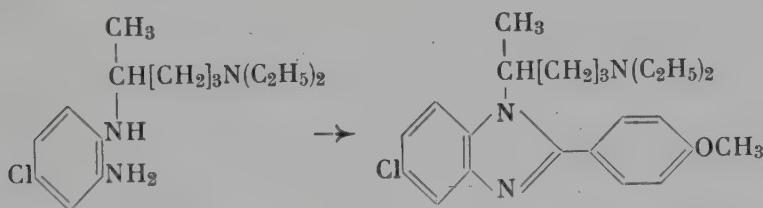
$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHCOC}_2\text{H}_5$

**N,N'-diacylierte Diamine als Carbonsäure-derivate**  
s. 2, 441

○

**N-subst. Benzimidazole**

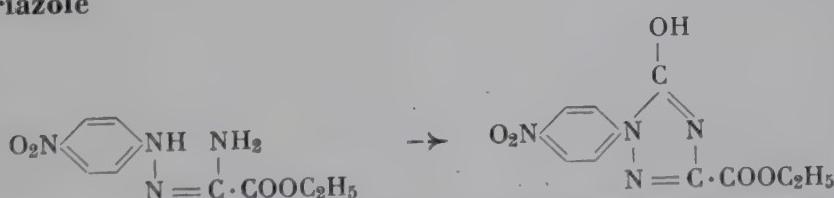
379.



4-(1-Diäthylamino-4-pentylamino)-3-aminochlorobenzol in trockenem Pyridin unter Eiskühlung mit p-Anisoylchlorid versetzt, 1 Stde. bei Zimmertemp. stehengelassen u. 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt → 5-Chlor-1-(1-diäthylamino-4-pentyl)-2-p-methoxyphenyl-benzimidazol. A: 94%. (R. L. McKee, M. K. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 1904 (1946).)

**1,2,4-Triazole**

380.



Aethyl- $\alpha$ -amino-glyoxylat-p-nitrophenylhydrazen in Bzl.-Pyridin unter Röhren tropfenweise mit Phosgen in Bzl. versetzt u. 1 Stde. weitergekürt → 1-(p-Nitrophenyl)-3-carbäthoxy-5-oxy-1,2,4-triazol. A: 87%. (D. B. Sharp u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 588 (1946).)

*Chinolin*

**Carbobenzoxyderivate von Aminen und  
ihre Spaltung**  
s. 2, 443

*Kupfer u. -salze mit Alkalicarbonat*

**Sek. aus prim. Aminen**  
s. 1, 376; 2, 310, 444



**Diphenylaminocarbonsäuren**  
**Ullmannsche Reaktion**  
s. 2, 445

**Sulfonsäureamide**  
s. 1, 377

*Kupfer u. -salze mit Ammoniak*

**Amine**  
s. 1, 378—81

*Silbernitrit*

**Aliphat. Nitroverbindungen**  
s. 1, 372

*Magnesium*

**Prim. Amine aus Halogeniden**

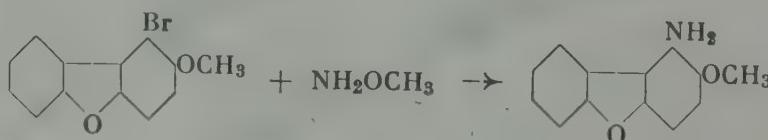


381.



Durch Kondensation von 1 Mol O-Methylhydroxylamin mit 2 Mol Alkyl-Mg-chloriden oder besser -bromiden können prim. Amine frei von sek. u. tert. erhalten werden. Jodide sind für die Reaktion nicht geeignet. Die Ausbeuten betragen 40—90%. Bei der Grignardierung von  $\alpha,\omega$ -Halogeniden wurde Ae. mit 0,1% W. verwendet, da sonst reaktionsunfähige Polymere entstanden. — B: Pentamethylenbromid in die Grignard-Verbindung umgesetzt, bei —10 bis —15° O-Methylhydroxylamin in Ae. allmählich unter Rühren zugegeben, auf Zimmertemp. erwärmen gelassen, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. bei 0° mit 5-n. HCl zersetzt → Cadaverin. A: 68%. (W. B. s. R. Brown u. W. E. Jones, Soc. 1946, 781.)

382.



1-Brom-2-methoxydibenzofuran mit Mg in trockenem Ae.—Bzl. mit etwas Methyljodid als Katalysator umgesetzt u. hierauf innerhalb 10 Min. bei 0° O-Methylhydroxylamin in Ae. zugegeben → 1-Amino-2-methoxydibenzofuran. A: 68%, bezogen auf O-Methylhydroxylamin. (H. Gilman u. S. Avakian, Am. Soc. 68, 580 (1946).)

**Tert. aus sek. Aminen**  
s. 2, 446



**Zinkchlorid**



**Prim. Amine aus Halogeniden**  
s. 1, 382



**Hexamethylentetramin**



s. 2, 447

**Bromcyan**



**Cyanamidverbindungen aus Aminen**



383.



Arsanilsäure in NaOH mit Bromcyan, das durch Behandeln einer wss. Lsg. von KCN mit Br<sub>2</sub> bis zur schwachen Gelbfärbung erhalten worden war, unter Kühlung versetzt u. 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 4-Cyanamidobenzolarsonsäure. A: 70%. (C. K. Banks, J. Controulis u. W. F. Holcomb, Am. Soc. 68, 2102 (1946).)

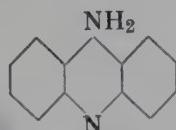
**Phenol**



**Prim. Amine aus Halogeniden**



384.



Rohes 9-Chloracridin (Darst. s. 737) in Phenol unter Röhren auf 70° erwärmt, ebenfalls unter Röhren NH<sub>4</sub>-Carbonat zugegeben u. ¾ Stdn. auf 120° erhitzt → 9-Aminoacridin. A: 76—85%. (A. Albert u. B. Ritchie, Org. Synth. 22. 5 (1942).)

**5-Aminoacridine**

s. 2, 450/1

**Sek. aus prim. Aminen**



s. 1, 383; 3, 386

**4-Aminoquinoline**

385. 4-Chlorquinoline, die in 2- oder 3-Stellung subst. sind, brauchen zur vollständigen Reaktion mit prim. Aminen längere Zeit u. höhere

Tempp. als diejenigen, die im Bzl.-Ring subst. sind. In einigen Fällen erniedrigt Zufügen von Phenol die Temp. u. Reaktionszeit derart, daß die Kondensation praktisch durchgeführt werden kann. Das Verhältnis Amin : Chinolin war gewöhnlich 2,2 : 1. Temp. u. Reaktionszeit variierten stark. Amine, die in Nachbarstellung zur prim. Amingruppe keine Verzweigung haben, reagieren leicht u. bei sehr niedriger Temp. — Die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn eine kleine Probe der Mischung in 5%ig.  $HNO_3$  gelöst bei Zusatz von Na-Aacetat klar blieb. B: 4-Chlor-2-phenylchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan 14 Stdn. auf 170—190° erhitzt  $\rightarrow$  4-(4-Diäthylamino-1-methylbutylamino)-2-phenylchinolin. A: 85%. (W. B. s. N. L. Drake u. a., Am. Soc. 68, 1208 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD.)

### N-subst. 5-Aminoacridine

s. 2, 448/9, 452

*Essigsäure*

$CH_3COOH$

### Sek. aus prim. Aminen

s. 1, 384

$NH_2 \rightarrow NHR$

### Chlorhydrate

←

### Isocyanate aus Aminen

$NH_2 \rightarrow N = C = O$

s. 1, 385; s. a. B. Witten u. E. E. Reid, Am. Soc. 69, 2470 (1947).

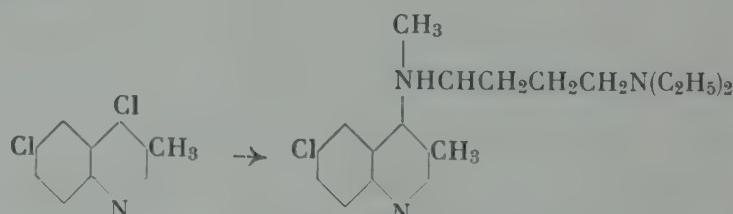
### Alkalijodide

←

### Sek. aus prim. Aminen

$NH_2 \rightarrow NHR$

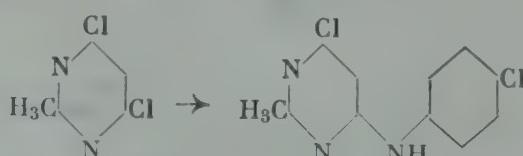
386.



3-Methyl-4-chlorochinoline werden mit Dialkylamino-alkylaminen in Phenol in Ggw. von NaJ 10 oder mehr Stdn. auf 165—175° erhitzt, bis das Ende der Reaktion festgestellt wird. — B: 4,6-Dichlor-3-methylchinolin  $\rightarrow$  6-Chlor-3-methyl-4-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolin. A: 87%. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J. Holland, Am. Soc. 68, 129, 132, 380 (1946).)

### Arylaminopyrimidine

387.



4,89 g 4,6-Dichlor-2-methylpyrimidin u. p-Chlor-anilin in Eisesig, der mit einem Kristall KJ versetzt war, 20 Stdn. bei 40—50° gerührt, auf Zimmertemp. abgekühlt, wasserfreies Na-Aacetat zugefügt u. bis zur klaren Lsg. weitergerührt → 7,3 g 4-Chlor-6-p-chloranilin-2-methyl-pyrimidin. — 5,1 g 2-Chlor-4-p-chloranilin-6-methylpyrimidin mit p-Chloranilin in HCl-W.-Aceton 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 6,1 g 2,4-Di-p-chloranilin-6-methylpyrimidin. (W. B. s. F. R. Basford, F. H. S. Curd u. F. L. Rose, Soc. 1946, 713, 721.)

*Jod/Natriumacetat*

*J/Na(CH<sub>3</sub>COO)*

**Tert. Amine**

NH<sub>2</sub> → NR<sub>2</sub>

s. 1, 370

*Salzsäure*

HCl

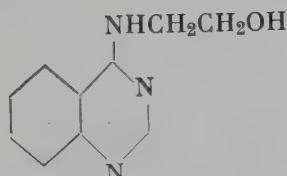
**Arylaminopyrimidine**

Cl → NHR

s. 2, 453

**4-Alkylaminochinazoline**

388.



4-Alkylamino-chinazoline lassen sich infolge der Reaktionsfähigkeit des 4-Chloratoms bereits ohne Katalysator in Bzl. oder Alk. herstellen. Zusatz von HCl beschleunigt die Reaktion. In einem Fall war die Umsetzung unvollständig, konnte aber mit KOH durchgeführt werden. — B: 4-Chlorchinazolin u. Aethanolamin in warmem Alk. in Ggw. von etwas konz. HCl einige Stdn. stehengelassen → 4-(β-Oxyethylamino)-chinazolin. A: 94%. (W. B. s. B. E. Christensen, B. Graham u. A. J. Tomisek, Am. Soc. 68, 1306 (1946).)

**Isothiocyanate aus Aminen**

NH<sub>2</sub> → N = C = S

389.



Zu einer Lsg. von Sulfanilamid in HCl Thiophosgen auf einmal gegeben u. bis zum Verschwinden der roten Farbe gerührt → 4-Isothiocyanbenzolsulfonamid. A: 89%. (W. B. s. R. L. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 2506 (1946).)

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

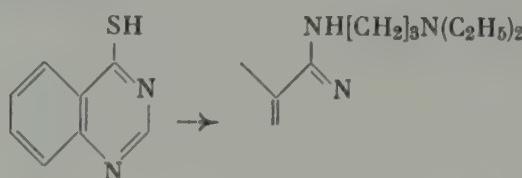
**Gabrielsche Aminsynthese**

Br → NH<sub>2</sub>

s. 2, 454

**Schwefel  $\uparrow$** **NC  $\uparrow$  S***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Sek. Amine aus Mercaptanen****SH  $\rightarrow$  NHR**

390.



4-Mercaptopurine u.  $\gamma$ -Diethylaminopropylamin 20 Min. auf 90 bis 110° erhitzt  $\rightarrow$  4-( $\gamma$ -Diethylaminopropylamino)-purine als Pikrat isoliert. A: 80 %. (W. B. s. N. J. Leonard u. D. Y. Curtin, J. org. Chem. 11, 349 (1946).)

**Sek. Amine aus Thioäthern****SR  $\rightarrow$  NHR**

s. 2, 455

**Guanidine aus Isothioharnstoffen u. Aminen** $\leftarrow$ 

s. 2, 456

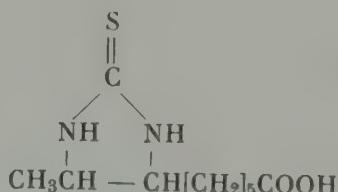
**Sulfanilylguanidine**

s. 2, 457

**Imidazolidinring**

○

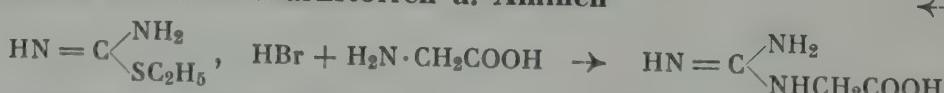
391.



7,8-Diaminopelargonsäureäthylester in Methanol mit CS<sub>2</sub> versetzt, durch Erwärmen auf 45—50° den entstehenden H<sub>2</sub>S vollständig ausgetrieben, wobei nach 8 Stdn. noch 50%ig. Methanol zugegeben wurde, abgekühlt, NaOH zugegeben u. durch Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemp. verseift  $\rightarrow$  5-Methyl-2-thio-4-imidazolidinacarbonsäure. A: 53 %. (G. B. Brown u. V. du Vigneaud, J. biol. Chem. 163, 761 (1946).)

**Natronlauge****NaOH****Guanidine aus Isothioharnstoffen u. Aminen** $\leftarrow$ 

392.



Zu S-Aethylthiocarbonylaminoguanidine (Darst. s. 520) unter Kühlung 2-n. NaOH, hierauf eine 80° warme wss. Lsg. von Glycin schnell zu-

gegeben, wenn die Temp. 25° erreicht hat, aus dem Eisswasser genommen, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. Ae. zugefügt u. über Nacht stehengelassen → Guanidoessigsäure. A: 80—90%. (E. Brand u. F. C. Brand, Org. Synth. 22, 59 (1942).)

*Natrium/Alkohol*

**$\alpha$ -Ketocarbonsäure-oxime aus  
 $\alpha$ -Thioketo-carbonsäuren**  
s. 3, 662

*NaOR*

C : S → C : NOH

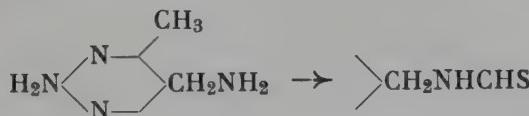
*Kaliumcarbonat*

**Thioformamide aus Aminen**

$K_2CO_3$

$NH_2 \rightarrow NHCHS$

393.



2-Amino-4-methyl-5-aminomethyl-pyrimidin-hydrochlorid in W. unterhalb 15° schnell mit einer wss. Lsg. von  $K_2CO_3$  versetzt, hierauf sofort mit einer wss. Lsg. von K-Dithioformat u. 4 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt → 2-Amino-4-methyl-5-thioformamidomethyl-pyrimidin. A: 71%. (C. C. Price, N. J. Leonard u. R. H. Reitsema, Am. Soc. 68, 766 (1946).)

*Kupfer*

**Austausch der Sulfogruppe gegen die  
Aminogruppe**  
s. 2, 458

*Cu*

$SO_3H \rightarrow NH_2$

*Ammoniumpolysulfid*

**Carbonsäureamide aus Mercaptanen**

$(NH_4)_2S_x$

$CH_2SH \rightarrow CONH_2$

394.



2-Phenyläthanthsol u.  $(NH_4)_2S_x$  4 Stdn. auf ca. 205° erhitzt → Phenylacetamid. A: 95%. (J. A. King u. F. H. McMillan, Am. Soc. 68, 632 (1946).)

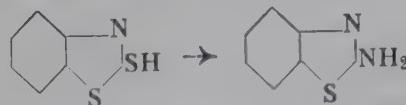
*Ammoniumhydrogensulfit*

**Austausch von Sulfhydril gegen Aminogruppen**

$NH_4HSO_3$

$SH \rightarrow NH_2$

395.



Eine Mischung von 2-Mercaptobenzthiazol u.  $NH_4HSO_3$  in wss.  $NH_3$  im Autoklaven 4 Stdn. auf 150° erhitzt → 2-Aminobenzthiazol. A: 52%. (W. B. s. I. Ubaldini u. A. Fiorenza, G. 76, 215 (1946).)

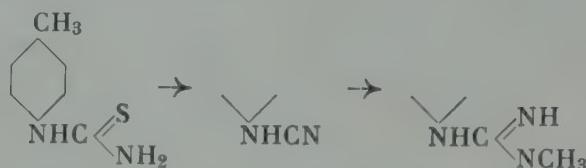
*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Sek. Amine aus Sulfonamiden**  
s. 2, 459NHSO<sub>2</sub>· → NHR**Guanidine aus Isothioharnstoffen**  
über Cyanamide

←

396.



p-Tolylthioharnstoff mit CuSO<sub>4</sub> u. KOH in W. 15 Min. gekocht → p-Tolylcyanamid (Roh-A: 91%), davon 6,6 g mit Methylamin-hydrochlorid in Butanol 12 Stdn. gekocht → 7,5 g N-p-Tolyl-N'-methylguanidin-hydrochlorid. (W. B. s. H. King u. I. M. Tonkin, Soc. 1946, 1063.)

**Kohlenstoff ↑**NC  $\rightleftharpoons$  C*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Benzoylierung mit  $\omega$ -Trichloracetophenon**  
s. 2, 460NH<sub>2</sub> → NHAc  
OH → OAc**Säureamide aus Harnstoffen und Säuren**  
s. 2, 461

COOH → CONHR

**Die Spaltung von Hexosen über die**  
**Tetraoxybutyl-chinoxaline**  
s. 1, 386

←

**Pyrimidinring-Synthese**  
s. 1, 387

○

*Natronlauge*

NaOH

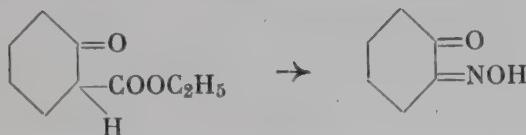
**Hydrazone aus Diazoniumsalzen**  
 **$\alpha$ -Ketocarbonsäureester-phenylhydrazone**  
**aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern**  
s. 2, 462, 813

←

*Natriumamid*NaNH<sub>2</sub>**Carbonsäureamide aus Phenylketonen**  
s. 2, 463, 725COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → CONH<sub>2</sub>

*Natriumnitrit* $NaNO_2$  **$\alpha$ -Isonitrosoketone aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern**

397.



2-Carbäthoxy-cyclohexanon langsam mit wss. NaOH, hierauf mit wss.  $NaNO_2$ -Lsg. versetzt, luftdicht verschlossen 48 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt, auf  $0^\circ$  abgekühlt, unter Schütteln mit einem kleinen Ueberschuß 6-n.  $H_2SO_4$  versetzt u. nach 30-min. Stehen aufgearbeitet  $\rightarrow$  1,2-Cyclohexandionmonoxim. Roh-A: 89 %. (T. A. Geißman u. M. J. Schlatter, J. org. Chem. 11, 771 (1946).)

*Kupfer* $Cu$ **Sek. Amine aus Acylaminen**

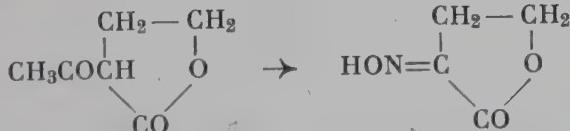
s. 2, 465

 $NHAc \rightarrow NHR$ *Essigsäure* $CH_3COOH$ **Harnstoffe aus Aziden**

s. 1, 388

 $2 RCON_3 \rightarrow CO(NHR)_2$ *Aethylnitrit* $C_2H_5ONO$ **Oximino-lactone aus Acetyl-lactonen**

398.



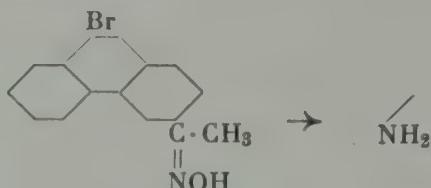
Acetobutyrolacton mit Aethylnitrit in Methanol in Ggw. einer Spur Säure unter anfänglicher Kühlung mit Eis-Salz-Mischung 15–20 Stdn. stehengelassen, wobei nach dem Schmelzen der Kältemischung allmählich Zimmertemp. erreicht wird  $\rightarrow$   $\alpha$ -Oximino- $\gamma$ -butyrolacton. A: 85 bis 91 %. (H. R. Snyder u. a., Am. Soc. 64, 2082 (1942).)

*Thioharnstoffe***Carbonsäureanilide aus Carbonsäuren** $COOH \rightarrow CONHR$ 

399. Propionsäure mit symm. Di-o-tolylthioharnstoff einige Stdn. auf  $270^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Propionsäure-o-toluidid. A: 92,3 %. (W. B. s. M. T. Dangyan, Bull. Armenian Branch Sci. Acad. U.d.S.S.R., 1944, Nr. 4, 3; C. A. 40, 3410, 1.)

*Phosphorpentachlorid* $PCl_5$ **Beckmannsche Umlagerung**

400.



Zu einer Suspension von 3-Acetyl-9-bromphenanthren-oxim in trockenem Bzl.  $PCl_5$  gegeben, 20 Min. unter Rückfluß gekocht u. das isolierte 3-Acetylaminophenanthren durch 24stdg. Kochen unter Rühren u. Rückfluß mit konz. HCl in Alk. verseift  $\rightarrow$  3-Aminophenanthren. A: 71%. (J. Schultz u. a., J. org. Chem. 11, 307 (1946).)

**Schwefel**

S

**Carbonsäureamide aus  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren****Abbau um 1 C-Atom****Willgerodt-Verfahren**

401.



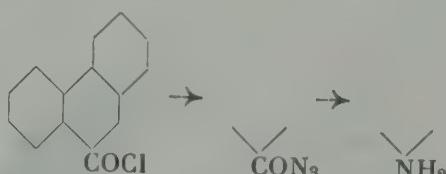
$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren geben unter den Bedingungen der Willgerodt-Reaktion unter Decarboxylierung Carbonsäureamide. — B: Eine Mischung von trans- $\alpha$ -Methylzimtsäure, konz. wss.  $NH_3$ , Schwefel u. Pyridin im Einschlußrohr  $5\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $170 \pm 5^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$   $\beta$ -Phenylpropionamid. A: 63%. (W. B. s. C. H. Davis u. M. Carmack, J. org. Chem. 12, 76 (1947).)

**Über Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Amine aus Carbonsäuren über Carbonsäurechloride und Azide** $\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2$ **Verkürzter Curtiusscher Abbau**

402.

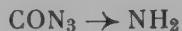


Zu einer Lsg. von  $NaN_3$  in Dioxan-W. bei  $0-5^\circ$  innerhalb 15 Min. in kleinen Portionen 9-Phenanthroylchlorid gegeben,  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $0-5^\circ$  gerührt, Eiswasser zugegeben u. eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt  $\rightarrow$  9-Phenanthroylazid (A: 98%) mit Dioxan versetzt, das mit Na getrocknet worden war, unter gelindem Erwärmen auf  $40-50^\circ$  oder

evtl. unter Kühlen bei mäßiger  $N_2$ -Entwicklung zersetzt, schließlich auf ein Wasserbad gestellt, das allmählich auf 100° erwärmt wurde, die entstandene Isocyanat-Lsg. mit konz. HCl versetzt, 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht u. aufgearbeitet → 9-Phenanthrylamin (A: 93%). (M. A. Goldberg, E. P. Ordas u. G. Carsch, Am. Soc. 69, 260 (1947).)

s. a. 1, 390; 2, 466

### Amine aus Aziden über Benzylurethane



s. 1, 358, 389

## Abgabe

### Wasserstoff $\downarrow$



*Kupferacetat*



**N-Alkylbenzimidazole**



s. 1, 391

*Nitrosobenzol*



**Indazole aus o-Methylazoverbindungen**

s. 2, 467

*Salpetersäure*



**Hantzsch'sche Pyridinringsynthese**

s. 1, 542

*Kaliumchromat*



**Acridine aus Acridanen**



s. 3, 69

*Kaliumhypobromit*



**Pyrimidinring-Synthese**

s. 2, 468; s. a. Soc. 1947, 378

*Eisen(III)-chlorid*



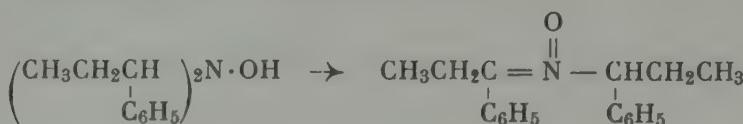
**Acridine aus Acridanen**



s. 1, 23, 756; 2, 91/2

*Kaliumferricyanid, Quecksilberoxyd***Subst. Oxime aus subst. Hydroxylaminen**

403.



N,N-Bis-(1-phenylpropyl)-hydroxylamin mit verschiedenen Oxydationsmitteln, z. B.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in alkal. Lsg. oder mit  $\text{HgO} \rightarrow$  Propiophenon-N-(1-phenylpropyl)-oxim. A: fast 100%. (W. B., auch N-Acyloxime, s. P. Grammaticakis, C. r. 224, 1066 (1947).)

**Sauerstoff**

NC ↑ O

*Natronlauge*

NaOH

**Indoline**

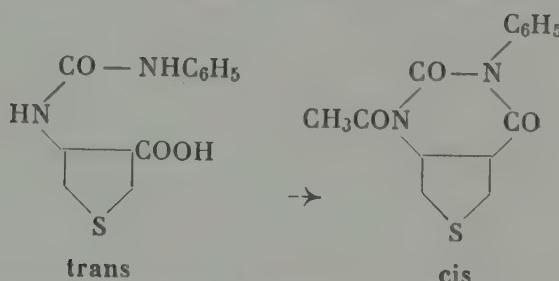
s. 1, 392

**Tetrahydrochinoline**

s. 2, 470

*Natriumacetat*Na( $\text{CH}_3\text{COO}$ )**Uracilringschluß unter Konfigurationsänderung**

404.



Eine Mischung von trans-4-Uranilinothiophan-3-carbonsäure (Darst. s. 267), wasserfreies Na-Acetat u. Acetanhydrid 10 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Acetyl-3-phenyl-5,6,8,9-tetrahydrothieno[3,4,e,cis]-uracil. A: 69%. — Der Zusatz von Na-Acetat fördert die Enolisierung. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 174 (1947); s. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

*Acetanhydrid* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ **Carbonsäuren aus Oximen über Nitrile**CH: NOH  $\rightarrow$  COOH

s. 1, 393

**Zinn****Sn****Chinoline****O**

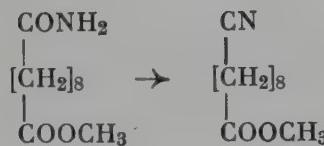
s. 2, 649

**Zinn(II)-chlorid****SnCl<sub>2</sub>****Anthrazoline****O**

s. 2, 471

**Phosphorpentoxyd****P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>****Nitrile aus Carbonsäureamiden**CONH<sub>2</sub> → CN

405.



Sebacinsäure-methylester-amid in Tetrachloräthan bei 40–50° mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzt, mit einem Glasstab gut verrührt, im Oelbad auf 120° erhitzt, eine zweite Portion P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben u. noch 30 Min. unter gelegentlichem Umrühren auf 145° erhitzt → ω-Cyanpelargonsäuremethylester. A: 69–71%. (W. S. Bishop, Org. Synth. 25, 69 (1945).)

Entsprechend ohne Lösungsmittel: Isobutyramid (Darst. s. NC ↑ Hal.) → Isobutyronitril. A: 69–86%. (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 25, 61 (1945).)

406.



972 g Trichloracetamid mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gut vermischt mittels eines Glascol-Heizmantels elektrisch erhitzt u. destilliert, während nach u. nach weiteres P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben wurde → Trichloracetonitril (Ausg. f. NC ↓ NC). A: 85%. (E. T. McBee, O. R. Pierce u. R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. 39, 391 (1947).)

s. a. 1, 394; 2, 472

**Phosphoroxychlorid****POCl<sub>3</sub>**

407.



2-(m-Carbamylphenylsulfonamido)-pyrimidin mit POCl<sub>3</sub> in Aethylen-chlorid 10 Min. unter Rückfluß gekocht → 2-(m-Cyanphenyl-sulfonamido)-pyrimidin. A: 93%. (J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 1046 (1946).) Entsprechend: Cyanacetamid 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Malononitril. A: 57–68%. A. R. Surrey, Org. Synth. 25, 63 (1945).)

*Thionylchlorid**SOCl<sub>2</sub>*

s. 1, 395

*Schweflige Säure und Salzsäure**SO<sub>2</sub>/HCl***Indazolone**

s. 1, 396

*Hydrosulfit oder Eisen(II)-sulfat**S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> o. FeSO<sub>4</sub>***Indolring-Synthese**

s. 2, 812

*Nickel**Ni***Pyrrolring-Synthese**

s. 1, 397

**Stickstoff ↑**

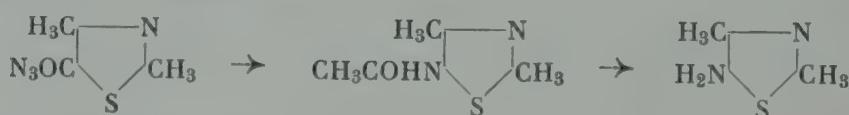
NC ↑ N

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Amine aus Aziden über Acylamine**CON<sub>3</sub> → NH<sub>2</sub>**Abbau um 1 C-Atom**

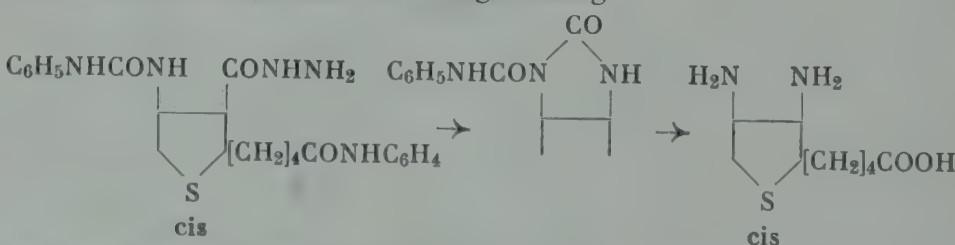
408.



2,4-Dimethyl-5-thiazolcarbonsäureazid in Ae. zu einer Mischung von Acetanhydrid-Essigsäure gegeben, den Ae. entfernt u. den Rückstand bis zum Aufhören der N<sub>2</sub>-Entwicklung erwärmt → 2,4-Dimethyl-5-acetamidothiazol (A: fast 100%) mit W.-Alk.-HCl 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 5-Amino-2,4-dimethylthiazol (A: 92%). (W. B. s. K. Ganapathi u. Alamela Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., 22A, 343, 359 (1945).)

**Butylnitrit****Modifikation des Curtiusschen Abbaus****Imidazolidin-Ringschluß u. -Ringöffnung**

409.



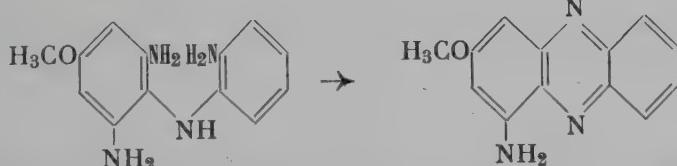
Zu einer heißen Suspension von 2-(δ-Carbanilidobutyl)-4-uranylino-thiophan-3-cis-carboxhydrazid (Darst. s. 265) in trockenem Butanol

eine Lsg. von HCl in Butanol, hierauf Butylnitrit unter Umschwenken gegeben u. 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt → 2-( $\delta$ -Carbanilidobutyl)-5-keto-6-carbanilido-imidazolido[4,5,c,cis]thiophan (A: 55%) mit Ba(OH)<sub>2</sub> in Methanol-W. im Einschlüsserohr 45 Stdn. bei 160° geschüttelt u. als Sulfat isoliert → 2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-3,4,cis-diaminothiophansulfat (Ausg. f. 375). (A: 83%). — Bei der Diazotierung in der üblichen Weise mit NaNO<sub>2</sub> blieb der größte Teil des Hydrazids unverändert. — (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947); s. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

**Eisen(III)-chlorid***FeCl<sub>3</sub>***Phenazine**

○

410.



2,6,2'-Triamino-4-methoxydiphenylamin in verd. HCl gelöst, mit über- schüssiger wss. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen → 1-Amino-3-methoxyphenazin. A: fast 100%. (W. B. s. R. C. Elderfield, W. J. Gensler u. O. Birstein, J. org. Chem. 11, 812 (1946).)

**NC ↑ Hal****Halogen ↑***NaOH***Natronlauge****Nitriloxyde aus Hydroxamsäurechloriden**

←

411.



Zu einer Suspension von Benzohydroxamsäurechlorid in Eisswasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz portionsweise 14%ig. wss. NaOH gegeben u. einige Min. geschüttelt → Benzonitriloxyd (Ausg. f. 582). A: 90%. (A. Quilico u. G. Speroni, G. 76, 148 (1946).)

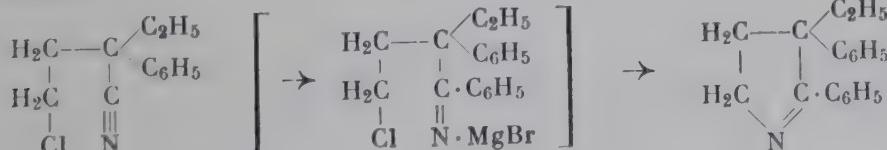
**Pyrrolidine**

○

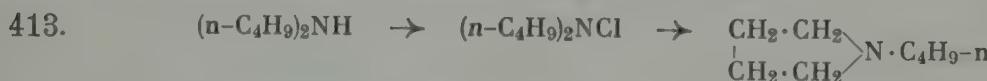
s. 2, 473

*NH<sub>3</sub>***Ammoniak****Pyrroline**

412.



Zu einer Phenyl-Mg-bromid-Lsg. aus Mg u. Brombenzol in trockenem Ae.  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -phenylbutyronitril, ebenfalls in trockenem Ae. langsam zugegeben, im ganzen 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, vorsichtig zu fl. NH<sub>3</sub> gegeben u. unter gelegentlichem Schütteln 24 Stdn. stehen gelassen, bis das NH<sub>3</sub> verdampft war → 2,3-Diphenyl-3-äthyl- $\Delta^1$ -pyrrolin. A: 70%. (W. B. s. J. V. Murray, u. J. B. Cloke, Am. Soc. 68, 126 (1946).)

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Pyrrolidine****Austausch von N-Wasserstoff gegen N-Halogen**

In Di-n-butylamin, Ligroin u. 3-n. NaOH Chlor unter 100—150 mm Ueberdruck, Eiskühlung u. Schütteln eingeleitet, bis sich die nicht-wäßrige Schicht gelbgrün färbt, die Ligroin-Schicht abgetrennt, gewaschen, das entstandene Chloramin mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgezogen, diese Lsg. innerhalb 30—40 Min. bei 90—100° zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben u. aufgearbeitet, wobei das restliche Ausgangsmaterial nach Hinsberg mit Benzolsulfonylchlorid als Di-n-butyl-benzolsulfonamid abgetrennt wird → 1-n-Butylpyrrolidin. A: 70—80%. — Die Methode ist allgemein anwendbar. (G. H. Coleman, G. Nichols u. T. F. Martens, Org. Synth. 25, 14 (1945).)

**Schwefel ↑****NC ↑ S***Organische Basen*

←

**Purine aus Pyrimidinen**

s. 1, 398

○

*Kupfersulfat* $CuSO_4$ **Cyanamide aus Isothioharnstoffen** $NHCSNH_2 \rightarrow NHCN$ 

s. 3, 396

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Chinolin-Ringschluß**

○

s. 1, 400

*Ueber Zwischenprodukte*

u. Z.

**Allgemeine Methode zur Darstellung von Alkylisothiocyanaten** $NH_2 \rightarrow N : C : S$ 

s. 1, 401

**Kohlenstoff ↑**

NC ↑ C

*Kaliumhydroxyd*

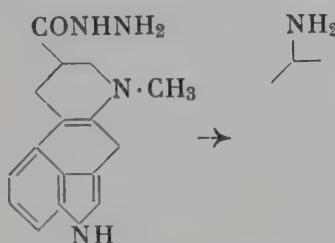
KOH

**Piperidine**

s. 2, 474

*Natriumnitrit*NaNO<sub>2</sub>**Vereinfachter Curtiusscher Abbau  
Amine aus Hydraziden**CONHNH<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub>

414.



Bei gewissen Verbindungen lässt sich das Azid-Hydrochlorid in einfacher Weise direkt in das Amin überführen. — B: 2,82 g d-Lysergsäurehydrazid in 0,1-n. HCl bei 0° mit einer NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. hierauf innerhalb 2—3 Min. unter gutem Rühren ebenfalls bei 0° 0,1-n. HCl eingetropft → 2,5 g d-Lysergsäureazid-hydrochlorid, davon 2 g mit kochender 0,2-n. HCl übergossen u. noch 2 Min. leicht gekocht → (+)-6-Methyl-8-amino-ergolen u. seine Isoverbindung (Roh-A: 90%). (W. B. s. A. Hofmann, Helv. 30, 44 (1947).)

**Magnesium**

Mg

**Imidazoline**

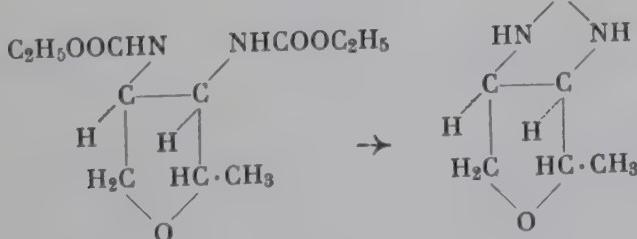
415.



sym-Diacetyl-lathylendiamin u. Mg-Pulver im Metallbad auf 310—315° erhitzt → 2-Methylimidazolin. A: 94%. (J. A. King u. F. H. McMillan, Am. Soc. 68, 1774 (1946).)

*Bariumhydroxyd*Ba(OH)<sub>2</sub>**Imidazolidinring**

416.



Eine Mischung von cis-3,4-Diaminocarbäthoxy-2-methyl-tetrahydrofuran u. wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt und hierauf durch die heiße Lsg. 30 Min. einen langsamem CO<sub>2</sub>-Strom geleitet → Hexahydro-2-oxo-4-methyl-1-furo[3,4]imidazol. A: 71,4%. (K. Hofmann u. A. Bridgwater, Am. Soc. 67, 1165 (1945); w. B. s. 67, 1459 (1945).)

*Acetanhydrid* (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O

**Nitrile aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäure-oximen** ←  
s. 3, 662

*Butylnitrit* ←

**Imidazolidinring-Oeffnung** C  
s. 3, 409

*Alkalihypohalogenite* ←

**Hofmannscher Abbau** CONH<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub>  
s. 2, 464, 475/6

*Platin* Pt

**Azafluorene** O  
s. 2, 477

*Ueber Zwischenprodukte* ü. Z.

**Amine aus Hydroxamsäuren** CONHOH → NH<sub>2</sub>  
**Lossensche Umlagerung**  
s. 2, 478

## Herstellung der Hal—Hal-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Halogen** HalHal  $\downarrow$  Hal

*Ohne Hilfsstoffe* o. H.

**Jodid-dichloride aus Jodiden** J → JCl<sub>2</sub>



Jodbenzol in trockenem Chlf. vor Licht geschützt unter Kühlung mit Eis-Kochsalz u. Lichtschutz mit trockenem Cl<sub>2</sub> ca. 3 Stdn. behandelt, bis es nicht mehr absorbiert wird → Jodbenzol-dichlorid (Ausg. f. 103/4). A: 87—94 %. (H. J. Lucas u. E. R. Kennedy, Org. Synth. 22, 69 (1942).)

## Herstellung der Hal—S-Bindung

### Austausch

#### Wasserstoff $\downarrow$

*Chlor*

#### Sulfonsäurechloride aus Mercaptanen

#### HalS $\leftrightarrow$ H

*Cl*



418.  $\varepsilon$ -Mercaptocapronsäure mit Cl in Eisessig bei 15° gesättigt, 3 Stdn. stehengelassen u. den Eisessig im Vakuum entfernt →  $\varepsilon$ -Chlorsulfonylcapronsäure. A : 80 %. — In wss. Lsg. entsteht 70 % Di-( $\varepsilon$ -carboxypentyl)-sulfid. (G. Ivanovics u. L. Vargha, H. 281, 156 (1944).)

#### Sauerstoff $\downarrow$

*Phosphorpentachlorid*

#### Sulfonsäurechloride

s. 1, 402; 2, 479

#### HalS $\leftrightarrow$ O

*PCl<sub>5</sub>*



#### Cyansulfonylchloride aus

#### Sulfonamidocarbonsäuren

s. 2, 480

#### Schwefel $\downarrow$

*Chlor*

#### Thiohalogenide aus Di- und Polysulfiden

#### HalS $\leftrightarrow$ S

*Cl<sub>2</sub>*

$\leftarrow$

419. (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → 2 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCl

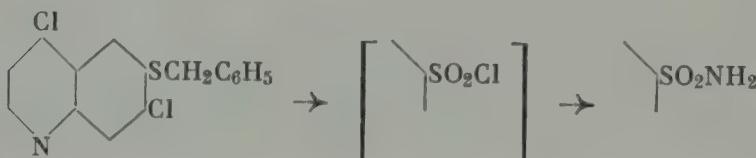
In eine Lösung von Bis-(2-chloräthyl)-disulfid in trockenem CCl<sub>4</sub> unter gutem Rühren Cl<sub>2</sub> so eingeleitet, daß die Temp. nicht über 10° steigt → 2-Chloräthylthioclorid (Ausg. f. 497). A: 57—79 %. (W. B. s. R. C. Fuson u. a., J. org. Chem. 11, 469, 499 (1946).)

**Kohlenstoff  $\downarrow$** **HalS  $\leftrightarrow$  C***Chlor**Cl*

**Sulfonsäureamide aus Thioäthern  
über Sulfonsäurechloride**

 $SR \rightarrow SO_2NH_2$ 

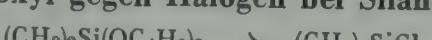
420.



In eine Suspension von 6-Benzylthio-4,7-dichlorchinolin in Eisessig, der etwas W. enthält, unterhalb 30° Cl<sub>2</sub> bis zur klaren Lsg. eingeleitet, 15 Min. stehengelassen, mit Eiswasser verdünnt, das ausgefallene Sulfonylchlorid filtriert, gewaschen, in Aceton suspendiert u. mit NH<sub>3</sub>-Gas gesättigt → 4,7-Dichlor-6-chinolinsulfonamid. A: 67%. (W. B. s. R. H. Baker, R. M. Dodson u. B. Riegel, Am. Soc. 68, 2636 (1946).)

**Herstellung der Hal—U-Bindung****Austausch****Sauerstoff  $\downarrow$** **HalÜ  $\leftrightarrow$  O***Ohne Hilfsstoffe**o. H.*

**Aminodialkylphosphonate aus Trialkylphosphiten  
über Dialkyljodphosphonate**  
s. 2, 481

 $\leftarrow$ *Chinolinphosphat* $\leftarrow$ **Austausch von Alkoxy gegen Halogen bei Silanen** $\leftarrow$ 

421.

Dimethyldi-n-butoxysilan u. Benzoylchlorid in Ggw. von Chinolinphosphat 10 Stdn. destilliert → Dimethyldichlorsilan. A: 80%. (R. O. Sauer, Am. Soc. 68, 138 (1946).)

**Halogen  $\uparrow$** **HalÜ  $\uparrow\downarrow$  Hal***Ammoniumfluorid**NH<sub>4</sub>F***Fluor- aus Chlor-arsinen***Cl  $\rightarrow$  F*

422.



Wasserfreies NH<sub>4</sub>-Fluorid setzt sich mit Chlorarsinen bei 80—100° glatt u. quantitativ um, während SbF<sub>3</sub>, auch in Ggw. eines Katalysators, u. ZnF<sub>2</sub> bei 100° nicht reagieren. B: Methyldichlorarsin mit 3 Mol gut im Vakuumexsikkator getrocknetem NH<sub>4</sub>-Fluorid unter Feuchtigkeitsausschluß 2—3 Stdn. bei 70—90° destilliert → Methyldifluorarsin. A: 90—95%. (W. B. s. L. H. Long, H. J. Emeléus u. H. V. A. Briscoe, Soc. 1946, 1123.)

**Kohlenstoff****HalÜ  $\uparrow\downarrow$  C***Quecksilberchlorid**HgCl<sub>2</sub>***Organo-Zinnverbindungen** $\leftarrow$ 

423.



Tetramethyl-Zinn mit der 3fachen Menge HgCl<sub>2</sub> umgesetzt → Dimethyl-Zn-dichlorid. A: 86%. — HgCl<sub>2</sub> spaltet Tetraalkyl-Zinn leichter als HCl, wobei der kleinste Rest abgespalten wird. (W. B. s. Z. M. Manulkin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 235 (1946).)

*Zinn(IV)-chlorid**SnCl<sub>4</sub>*

424.



Tetra-p-anisyl-zinn u. trockenes SnCl<sub>4</sub> im Einschlußrohr 15 Min. auf 80—145°, 2 Stdn. auf 145—160° u. schließlich 1 Stde. auf 160 bis 185° erhitzt → Di-p-anisylzinn-dichlorid. A: 87%. (W. B. s. T. V. Talalaeva, N. A. Saitseva u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 901 (1946).)

**Herstellung der Hal-C-Bindung****Aufnahme****Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff****HalC  $\downarrow\uparrow$  OC***Bromwasserstoff**HBr**Pyranring-Oeffnung* $\text{C}$ 

s. 3, 676

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff**      **HalC ↓ NC***Ohne Hilfsstoffe*      *o. H.***Carbamylfluoride**      NHCOF

s. 2, 482

**Anlagerung an Kohlenstoff**      **HalC ↓ CC***Ohne Hilfsstoffe*      *o. H.***Fluoride aus Aethylenderivaten, gleichzeitig Austausch von Chlor gegen Fluor**      ←  
s. 3, 481**Chloride aus Aethylenderivaten**      C : C → CHCCl  
s. 2, 760**β-Halogenacetale aus α,β-Aethylenaldehyden**  
s. 1, 483**Bromide aus Aethylenderivaten**      C : C → CHCBr  
s. 1, 403/4; 2, 484**Jodide aus Aethylenderivaten, gleichzeitig Austausch von Hydroxyl gegen Jod**      C : C → CHCJ  
s. 2, 486**Dibromide aus Aethylenderivaten**      C : C → CBrCBr  
s. 3, 3**Chlornitroverbindungen**      C : C → CCICNO<sub>2</sub>  
s. 1, 289**Kupferchlorid**      CuCl<sub>2</sub>**Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Kohlenstoff-Dreifachbindung**      C : C → CH : CCl  
s. 1, 406**Quecksilberoxyd**      HgO**α-Alkoxyhalogenide aus Aethylenderivaten**      C : C → C(OR)CH<sub>2</sub>Hal425.      ClCH = CHCH = CH<sub>2</sub> → ClCH = CHCH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>J

1-Chlorbutadien, Methanol u. HgO in Ggw. von etwas Hydrochinon langsam mit Jod behandelt → 1-Chlor-4-jod-3-methoxy-1-buten. A: 75%. (A. A. Petrov u. N. P. Sopov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 15, 981 (1945); C. A. 40, 6406, 7.)

*Quecksilberchlorid, Bariumchlorid-Kohle*

*HgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>—C*

**Anlagerung von Fluorwasserstoff an die Kohlenstoff-Dreifachbindung**

C : C → CH : CF

426.



Eine Mischung von Acetylen u. HF bei 97–104° über einen Katalysator aus HgCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> auf aktivierter Kohle geleitet → Vinylfluorid. A: 82%. (A. E. Newkirk, Am. Soc. 68, 2467 (1946).)

*Bauxit*

*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

**Dichloride aus Aethylenderivaten**

C : C → CCl·CCl

s. 1, 407

*N-Bromacetamid*

*CH<sub>3</sub>CONHBr*

*α-Oxyhalogenide aus Aethylenderivaten*

C : C → C(OH)CBr

s. 1, 405

**β,γ-Aethylen-1,4-bromketone aus Oxydienen**

←

s. 2, 487

*Benzoylperoxyd*

*(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>*

**Bromide aus Aethylenderivaten**

C : C → CHCBr

427.



Undecenylacetat in eiskaltem Bzl. in Ggw. von Benzoylperoxyd mit HBr versetzt → 11-Bromundecylacetat. A: 82%. (C. C. Price u. a., J. org. Chem. 11, 281 (1946).)

*Luft (Sauerstoff)*

*O<sub>2</sub>*

**Synthese von aliph. verzweigten  
Carbonsäuren**

s. 2, 485

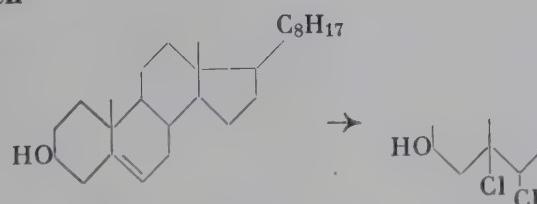
*Jodbenzoldichlorid*

*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>JCl<sub>2</sub>*

**1,2-Dichloride aus  
Aethylenderivaten**

C : C → CCl·CCl

428.



Gut getrocknetes Cholesterin mit Jodbenzoldichlorid in Chlf. ½ Stde. unter Rückfluß gekocht → Cholesterindichlorid. A: 81%. — Diese Methode liefert 2 Isomere. (W. B. s. C. J. Berg u. E. S. Wal-lis, J. biol. Chem. 162, 683 (1946).)

*Alkylhypochlorit**RCIO***Chlorhydrine aus Aethylenderivaten**  
s. 2, 488 $C : C \rightarrow C(OH)CCl$ *Sulfurylchlorid**SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>***1,2-Dichloride aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow CCl \cdot CCl$ 

429.



Methallylchlorid unter gelindem Erwärmen mit Sulfurylchlorid ver-  
setzt u. bis zum Aufhören der SO<sub>2</sub>-Entwicklung weitererhitzt →  
1,2,3-Trichlor-2-methylpropan. A: 83%. (A. Mooradian u. J. B.  
Cloke, Am. Soc. 68, 785 (1946).)

## Austausch

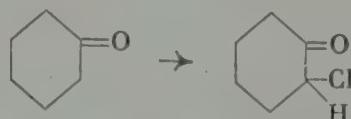
**Wasserstoff  $\downarrow$** **HalC  $\uparrow\downarrow$  H***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Chlorierung** $H \rightarrow Cl$ 

430.



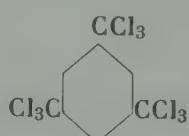
In Acetophenon u. Eisessig unterhalb 60° u. innerhalb ca. 5 Stdn. Cl<sub>2</sub>  
bis zur Gelbfärbung eingeleitet → Dichloracetophenon (Ausg.f. OC  $\uparrow\downarrow$  Hal.  
204). Roh-A: 90—97%. (J. G. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins u. J.  
Dorsky, Org. Synth. 23, 48 (1943).)

431.



In Cyclohexanon u. W. unter Kühlung etwas mehr als 3 Mol Cl<sub>2</sub>  
ca. 45 Min. lang so eingeleitet, daß es absorbiert wird → 2-Chlor-  
cyclohexanon. A: 61—66%. (M. S. Newman, M. D. Farbman u. H.  
Hipsher, Org. Synth. 25, 22 (1945).)

432.



Mesitylen u. CCl<sub>4</sub> auf 80° erhitzt, unter Belichtung mit einer 150-  
Watt-Lampe 48 Stdn. Cl<sub>2</sub> eingeleitet u. überschüssiges Cl<sub>2</sub> u. HCl

mit Luft ausgetrieben → 1,3,5-Tris-(trichlormethyl)-benzol. A: 98%. (W. B. s. E. T. McBee u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 393 (1947) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

s. a. 1, 411

### Chlorierung in der Gasphase

s. 1, 408

### Bromierung

H → Br

s. 3, 154

s. a. 1, 645; 2, 489/90

### Fluorbromide



433.

Alkylfluoride werden mit Br<sub>2</sub> bei 600° durch ein mit kleinen Glasrohrstückchen gefülltes Glasrohr geleitet. — B: Trifluormethan → Trifluorbrommethan. A: 90%. (W. B. s. T. J. Brice, W. H. Pearson u. J. H. Simons, Am. Soc. 68, 968 (1946).)

### $\alpha$ -Halogendicarbonsäureester

aus Dicarbonsäuren

s. 1, 409

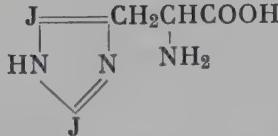
### Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen

über Alkylbromide

s. 1, 410, 418

### Jodierung

H → J



434.

1-Histidin-monohydrochlorid in 0,5-n. NaOH gelöst, mit Hexan versetzt, bei 10° unter kräftigem Rühren innerhalb 1½ Stdn. eine 0,1-n. Lsg. von Jod in Hexan zugegeben, eine weitere ½ Stde. gerührt, mit HCl angesäuert, das entstandene Jodid mit KJO<sub>3</sub> unter gutem Rühren in Jod umgesetzt u. dieses mit Hexan extrahiert → 2,5-Dijod-histidin. Roh-A: 94%. — Das entstandene Jodium wurde entfernt, weil es die Löslichkeit des Reaktionsprodukts in W. erhöht. (W. B. s. K. J. Brunings, Am. Soc. 69, 205 (1947).)

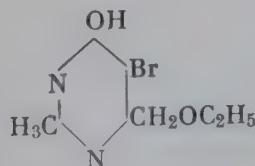
Natriumcarbonat

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### Bromierung

H → Br

435.



Eine Suspension von 6,8 g 2-Methyl-4-oxy-6-äthoxymethylpyrimidin in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unter Rühren tropfenweise mit  $\text{Br}_2$  versetzt, hierauf mit Na-Bisulfit entfärbt u. aufgekocht  $\rightarrow$  6,7 g 2-Methyl-4-oxy-5-brom-6-äthoxymethylpyrimidin. — In alkal. Lsg. wird die  $\beta$ -Stellung des Rings für elektrophile Reagenzien aktiviert. (G. E. McCasland u. a., Am. Soc. 68, 2390 (1946).)

*Natrium-hydrogen-carbonat*

$\text{NaHCO}_3$

**Jodierung**

$\text{H} \rightarrow \text{J}$

s. 1, 412

*Natriumacetat*

$\text{Na(CH}_3\text{COO})$

**Bromierung**

$\text{H} \rightarrow \text{Br}$

s. 3, 155

*Silberfluorid-Kupfer*

$\text{AgF}_2-\text{Cu}$

**Fluorierung**

$\text{H} \rightarrow \text{F}$

436.



Kohlenwasserstoff-Dampf u. Fluor werden mit  $\text{N}_2$  verdünnt in einem auf 140—325° erhitzten Reaktionsrohr, das mit Cu-Spänen oder -Band, mit einer dünnen  $\text{AgF}_2$ -Schicht bedeckt, gefüllt ist, langsam gemischt. B: Trifluormethylbenzol bei 200°  $\rightarrow$  Perfluortoluol. A: ca. 85%. (W. B. s. G. H. Cady u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 290 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

*Quecksilber(II)-acetat*

$\text{Hg(CH}_3\text{COO})_2$

**Jodierung**

$\text{H} \rightarrow \text{J}$

s. 1, 668

*Calciumcarbonat*

$\text{CaCO}_3$

s. 1, 419

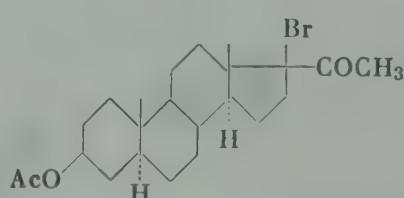
*Aluminiumchlorid*

$\text{AlCl}_3$

**Bromierung**

$\text{H} \rightarrow \text{Br}$

437.



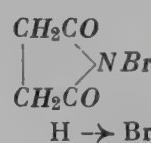
30 g 3 $\beta$ -Acetoxy-20-oxo-5-allo-pregnane in Eisessig unter Zusatz von etwas HBr u. einigen Körnchen  $\text{AlCl}_3$  tropfenweise mit einer Lsg. von  $\text{Br}_2$  in Eisessig versetzt  $\rightarrow$  33,5 g rohes 3 $\beta$ -Acetoxy-17-brom-20-oxo-5-allo-pregnane. (P. A. Plattner u. a., Helv. 30, 385 (1947).)

**Eisessig** $CH_3COOH$ **Chlorierung** $H \rightarrow Cl$ 

s. 3, 430

**Bromierung** $H \rightarrow Br$ 

s. 1, 415

**N-Bromsuccinimid****Die Bromierung von Aethylenderivaten  
in der Allylstellung**

s. 1, 413; 2, 491

**Synthese von 1-Phenyl-4-oxypyrazolen**

s. 2, 492

**Bromphthalimid** $\leftarrow$ **Bromierung**

438. Verfahren: Man kocht mit Bromphthalimid in Bzl. unter Rückfluß, oder man läßt die Reaktion unter ihrer selbsterzeugten Wärme vor sich gehen. B: Toluol  $\rightarrow$  Benzylbromid. A: 80%. — Phenol  $\rightarrow$  Tribromphenol. A: 85%. (W. B. s. N. I. Putokhin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.); C. A. 40, 3741, 2.)

**Phosphor** $P$ 

s. 1, 451

**Phosphortrichlorid** $PCl_3$ 

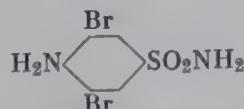
s. 1, 416

**Phosphorpentachlorid** $PCl_5$ **Chlorierung** $H \rightarrow Cl$ 

439. 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren langsam unter Rühren mit  $PCl_5$  bei  $80^\circ$  versetzt, wobei die Temp. allmählich auf  $135^\circ$  erhöht wurde u. 30 Min. bei dieser Temp. weitergerührt  $\rightarrow$  7-Methoxy-8-chlor-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: 80%. (W. B. s. S. M. Kupchan u. R. C. Elderfield, J. org. Chem. 11, 136 (1946).)

**Wasserstoffperoxyd** $H_2O_2$ **Halogenierung** $H \rightarrow Hal$ 

440.



Eine Lsg. von Sulfanilamid in HBr auf  $70\text{--}75^\circ$  erwärmt, unter gutem Rühren ohne weiteres Erwärmen 30%ig.  $H_2O_2$  zugefügt u. nach 30 Min. filtriert  $\rightarrow$  3,5-Dibromsulfanilamid (Ausg. f. 71). A: 90–94%. Ent-

sprechend: 3,5-Dichlorsulfanilamid. A: 65—71%. (M. K. Seikel, Org. Synth. 24, 47 (1944); s. a. N. J. Leonard, D. Y. Curtin u. K. M. Beck, Am. Soc. 69, 2459 (1947).)

**Sulfurylchlorid** $SO_2Cl_2$ **Chlorierung** $H \rightarrow Cl$ 

s. 1, 417

**Sulfurylchlorid u. J** $SO_2Cl_2$  u. J441.  $C_6H_5CONHCH_2[CH_2]_3CHClCOOH$ 

$\varepsilon$ -Benzoylaminocapronsäure u. ein wenig fein pulverisiertes Jod in  $SO_2Cl_2$  1—1½ Stdn. auf 60—65° erwärmt u. während der nächsten 1—1½ Stdn. allmählich zum Sieden erhitzt  $\rightarrow$   $\varepsilon$ -Benzoylmino- $\alpha$ -chlorcapronsäure. Roh-A: 96—97,5%. (A. Galat, Am. Soc. 69, 86 (1947).) s. a. 3, 443

**Sulfurylchlorid u. Benzoylperoxyd****Silane**442.  $C_6H_5CH_2SiCl_3 \rightarrow C_6H_5CHClSiCl_3$ 

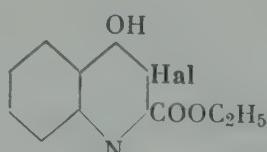
Mit Benzoylperoxyd aktiviertes  $SO_2Cl_2$  ist ein gutes Chlorierungsmittel für aliphatische Verbindungen. Die Anwendung dieser Methode auf Organo-silicium-verbindungen gibt ausgezeichnete Ausbeuten an monochlorierten Produkten u. ist besser als die photochemische Chlorierung. Methyltrichlorsilane konnten mit  $SO_2Cl_2$  nicht chloriert werden. — B: Benzyltrichlorsilan nach 10stdg. Kochen unter Rückfluß  $\rightarrow$   $\alpha$ -Chlorbenzyltrichlorsilan. A: 90%. (W. B. s. L. H. Sommer, F. C. Whitmore u. a., Am. Soc. 68, 485, 488 (1946). Methode s. Kharasch u. Brown, Am. Soc. 61, 2142 (1939); 62, 926 (1940).)

**Jod**

J

**Halogenierung** $H \rightarrow Hal$ 

443.

**4-Oxychinaldinsäureäthylester**

u.  $SO_2Cl_2$  in Eisessig-Acetanhydrid in Ggw. von etwas Jod 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  3-Chlor-4-oxychinaldinsäureäthylester. Roh-A: 93%.

u.  $Br_2$  in Eisessig in Ggw. v. etwas Jod 10 Min. auf d. Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  3-Brom-4-oxychinaldinsäureäthylester. Roh-Ausbeute: 95%.

u.  $JCl$  in Eisessig auf 80° erhitzt  $\rightarrow$  3-Jod-4-oxychinaldinsäureäthylester. Roh-Ausbeute: 94%.

(W. B. s. A. R. Surrey u. R. A. Cutler, Am. Soc. 68, 2570 (1946).)

**Bromjod****BrJ****Bromierung****H → Br**

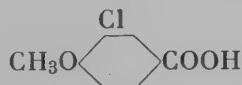
444. 1-Methoxynaphthalin mit BrJ aus Jod u. Brom in Chlf. → 4-Brom-1-methoxynaphthalin. A: 75%. (E. C. Spaeth, T. A. Geißman u. T. L. Jacobs, J. org. Chem. 11, 399 (1946). Methode s. W. Militzer, Am. Soc. 60, 256 (1938).)

**Chlorjod****ClJ****Jodierung****H → J**

s. 1, 419; 2, 493; 3, 443

**Natriumhypochlorit****NaClO****Kernchlorierung****H → Cl**

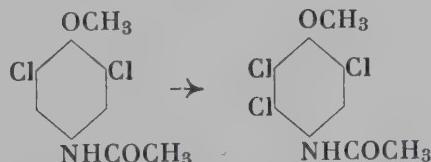
445.



In Benzolkerne kann Chlor mittels wss. Na-Hypochlorit-Lsg. eingeführt werden, u. es entstehen — wenn die Orientierung günstig ist — mit guten Ausbeuten Monochlorderivate. — B: Anissäure mit NaClO in wss. NaOH 1 Stde. bei 20° unter gelegentlichem Rühren stehengelassen → 3-Chloranissäure. A: 80%. (W. B. s. C. Y. Hopkins u. M. J. Chisholm, Can. J. Research 24 B, 208 (1946).)

**Kaliumchlorat****KClO<sub>3</sub>**

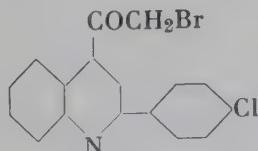
446.



Unter die Oberfläche einer Suspension von 4-Methoxy-3,5-dichlor-acetanilid in konz. HCl innerhalb 1 Stde. unter Rühren bei 0° eine wss. KClO<sub>3</sub>-Lsg. getropft u. 30 Min. weitergerührt → 4-Methoxy-2-, 3,5-trichlor-acetanilid. A: 88%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).)

**Natriumbromat****NaBrO<sub>3</sub>****Bromierung****H → Br**

447.



2-p-Chlorphenyl-4-acetochinolin u. Na-Bromat in Eisessig unter kräftigem Rühren u. langsamem Erwärmen auf 100° tropfenweise mit 48%ig. HBr versetzt → 2-p-Chlorphenyl-4-bromacetochinolin-hydro-

bromid. A: 95,3%. (W. B. s. S. Winstein u. a., Am. Soc. 68, 1831 (1946).)

*Kaliumjodat*

$KJ_3$

**Jodierung**

$H \rightarrow J$

s. 1, 419

*Mineralsäuren*

**Halogenierung von Heterocyclen**

$H \rightarrow Hal$

448. Im allgemeinen war die direkte Halogenierung vorteilhafter als die Ring-Synthese aus Halogenverbindungen. — B: 2-Aminothiazol in 1:1 HCl ca. 20 Min. mit Cl<sub>2</sub> behandelt  $\rightarrow$  2-Amino-5-chlorthiazol. A: 42%. — 2-Aminopyridin in 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25° chloriert  $\rightarrow$  2-Amino-5-chlorpyridin. A: 54%. Die Chlorierung in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war günstiger als in Alk. (W. B. s. J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 453 (1946).)

*Bromwasserstoff*

$HBr$

**Bromierung**

$H \rightarrow Br$

s. 3, 373

**Abbau von Methylketonen**

**um 2 C-Atome**

s. 2, 494

*Eisen*

$Fe$

**Austausch von Alkyl und Wasserstoff**

**gegen Brom**

s. 3, 490

$\leftarrow$

*Kobaltfluorid*

$CoF_3$

**Fluorierung**

$H \rightarrow F$

449. Kohlenwasserstoffe werden in der Dampfphase unter Beimischung von N<sub>2</sub> zur Verdünnung bei 150–300° mit CoF<sub>3</sub> fluoriert. — B: Bis-(trifluormethyl)-benzol  $\rightarrow$  Perfluordimethylcyclohexan. A: 88%. (W. B. s. R. D. Fowler u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 292 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

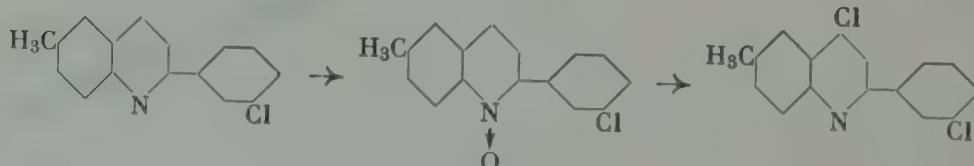
*Ueber Zwischenprodukte*

$\ddot{u}. Z.$

**Chlorierung über N-Oxyde**

450.

$H \rightarrow Cl$



2-(3'-Chlorphenyl)-6-methylchinolin mit Benzopersäure in Chlf. 10 Tage im Eisschrank stehengelassen  $\rightarrow$  2-(3'-Chlorphenyl)-6-methylchinolin-N-oxyd (A: 76%) mit  $\text{POCl}_3$   $\rightarrow$  2-(3'-Chlorphenyl)-4-chlor-6-methylchinolin (A: 78%). (H. Gilman, R. V. Christian u. S. M. Spatz, Am. Soc. 68, 979 (1946).)

### Bromierung von Aethylenderivaten

H  $\rightarrow$  Br

s. 3, 711

### $\alpha$ -Brom- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäureester aus $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren

451.



Eine Mischung von Pimelinsäure, Chlf. u.  $\text{SOCl}_2$  40 Min. u. nach Zugabe von  $\text{Br}_2$  2—3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis das Brom reagiert hat, unter Rühren oder Schütteln vorsichtig tropfenweise so mit Methanol versetzt, daß die Lsg. lebhaft siedet, u. noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Brompimelinsäuredimethylester. A: 77% unter Berücksichtigung des als Nebenprodukt erhaltenen Pimelinsäureesters. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947).)

### Sauerstoff $\uparrow$

HalC  $\uparrow\downarrow$  O

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

### Chloride aus Alkoholen

OH  $\rightarrow$  Cl

s. 1, 421

bei gleichzeitiger Umlagerung

s. 2, 495

### Halogenide aus Aethern

OR  $\rightarrow$  Hal

452.

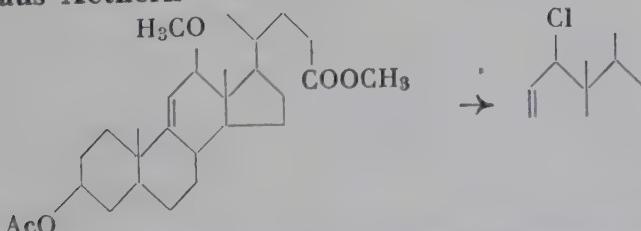


2,2'-Di-(2-methylsulfonylätethylsulfonyl)-diäthyläther mit Eisessig-konz. HCl 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 200° erhitzt  $\rightarrow$  2-Chlor-2'-methylsulfonyl-diäthylsulfon. A: 80%. (Entsprechend mit HBr u. HJ s. R. Brown u. R. C. G. Moggridge, Soc. 1946, 816.)

### Chloride aus Aethern

OR  $\rightarrow$  Cl

453.



3( $\alpha$ )-Acetoxy-12-methoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure-methylester in trockenem alkohol-freiem Chlf. unter Eiskühlung innerhalb 35 Min. mit trockenem

HCl-Gas gesättigt u. nach weiteren 25 Min. aufgearbeitet  $\rightarrow$  3(*a*)-Acetoxy-12-chlor- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester. Roh-A: 92%. (V. R. Mattox u. a., J. biol. Chem. **164**, 580 (1946).)

**Bromide aus Alkoholen**

$\text{OH} \rightarrow \text{Br}$

s. 1, 489; 2, 726; s. a. W. M. Pearlman, Am. Soc. **70**, 871 (1948)

**Allgemeine Methode bei aliphat.**

**Verbindungen**

s. 1, 420

**Bromide und Aether aus Alkoholen**

**Furanringschluß**

s. 2, 496

**Bromide aus Alkoholen und Aethern**

$\text{OR} \rightarrow \text{Br}$

s. 2, 497

**Bromide aus Aethern**

s. 2, 498

**Bromide aus Acetaten**

$\text{OAc} \rightarrow \text{Br}$

s. 2, 499/500

**Jodide aus Aethern**

$\text{OR} \rightarrow \text{J}$

s. 2, 501

**Natriumacetat/Thionylchlorid**

$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})/\text{SOCl}_2$

**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

$\text{COOH} \rightarrow \text{COCl}$

454. p-Phenylazobenzoesäure (Darst. s. 252) u. wasserfreies Na-Carbonat mit  $\text{SOCl}_2$  1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht u. überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  abdestilliert  $\rightarrow$  p-Phenylazobenzoylchlorid. A: 89%. (G. H. Coleman u. a., Org. Synth. **25**, 87 (1945).)

**Natriumjodid**

$\text{NaJ}$

**Jodide aus p-Toluolsulfonsäureestern**

$\text{OTs} \rightarrow \text{J}$

455. Es wurde gefunden, daß die Reaktionsfähigkeit von p-Toluolsulfonsäureestern gegenüber NaJ in Aceton derjenigen der entsprechenden Chloride gegenüber demselben Reagens entspricht. (R. S. Tipson, M. A. Clapp u. L. H. Cretcher, J. org. Chem. **12**, 133 (1947).) s. a. 2, 505

**Austausch der Hydroxylgruppe  
gegen Jod über die Tosylverbindung**

s. 1, 422; 2, 121

**Kaliumhydrogenfluorid**

$\text{KHF}_2$

**Carbonsäurefluoride**

$\text{COF}$

456. Buttersäureanhydrid u.  $\text{KHF}_2$  langsam auf  $180^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Butyrylfluorid. A: 86%. (W. B. s. A. I. Maschentsev, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 15, 915 (1945); C. A. 40, 6443,6.)

*Dimethylanilin/Phosphoroxychlorid*

$\leftarrow$

**Chloride aus Oxyverbindungen**

$\text{OH} \rightarrow \text{Cl}$

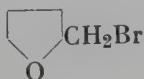
457. 16 g  $\text{NH}_4$ -2,6-dichlor-8-oxypurin mit  $\text{POCl}_3$  u. Dimethylanilin unter Wasserausschluß u. Rückfluß  $4\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht u. als Ammoniumsalz isoliert  $\rightarrow$  14,5 g  $\text{NH}_4$ -2,6,8-Trichlorpurin. (J. Davoll, B. Lythgoe u. A. R. Todd, Soc. 1946, 833.)  
s. a. 2, 502

*Pyridin/Phosphortribromid*

$C_5H_5N/PBr_3$

$\text{OH} \rightarrow \text{Br}$

458.



Zu  $\text{PBr}_3$  in trockenem Pyridin bei  $-5$  bis  $-3^\circ$  innerhalb 4 Stdn. eine Mischung von Tetrahydrofurfurylalkohol u. trockenem Pyridin gegeben, 1 Stde. weitergerührt, auf Zimmertemp. erwärmt u. noch 24—48 Stdn. stehengelassen  $\rightarrow$  Tetrahydrofurfurylbromid. A: 53 bis 61%. (L. H. Smith, Org. Synth. 23, 88 (1943).)

*Pyridin/Thionylchlorid*

$C_5H_5N/SOCl_2$

**Chloride aus Oxyverbindungen**

$\text{OH} \rightarrow \text{Cl}$

459. Tetrahydrofurfurylalkohol in Pyridin unter schnellem Rühren u. Eiskühlung unterhalb  $60^\circ$  tropfenweise mit  $\text{SOCl}_2$  versetzt, hierauf das Kühlbad entfernt u. 3—4 Stdn. weitergerührt  $\rightarrow$  Tetrahydrofurfurylchlorid (Ausg. f. 2). A: 73—75%. (L. A. Brooks u. H. R. Snyder, Org. Synth. 25, 84 (1945).)  
s. a. 1, 437; 2, 503/4

**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

$\text{COOH} \rightarrow \text{COCl}$

s. 1, 626

**Carbonsäureamide u. -ester aus  
Carbonsäuren über Carbonsäurechloride**

460. Derivate von Säuren, die gegen Hitze oder überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  nicht beständig sind, lassen sich nach folgendem Verfahren gewinnen: Die Säure wird mit genau 1 Äquivalent  $\text{SOCl}_2$  in 1 Äquivalent Pyridin 1 Stde. bei  $15$ — $20^\circ$  stehengelassen u. hierauf ein Alkohol oder Amin in 1 Äquivalent Pyridin unter Rühren zur Mischung mit 1 Äquivalent Säurechlorid getropft. — B: Cyclohexyl-hydrogen-phtalat  $\rightarrow$  Cyclohexylphtalanilat. A: 80%. (J. P. E. Human u. J. A. Mills, Nature 158, 877 (1946).)

*Kupferchlorid**CuCl*

s. 1, 424

*Zink**Zn***Jodide aus Alkoholen***OH → J*

461. Zn-Späne in Aethylalkohol unter Wasserkühlung portionsweise mit Jod versetzt u. hierauf bei 20° HCl-Gas eingeleitet → Aethyljodid. A: 90%. (W. B. s. J. de Postis, C. r. 223, 681 (1946).)

*Zinkchlorid/Phtaloylchlorid*

←

**Niedrigsiedende Carbonsäurechloride aus Carbonsäureanhydriden**

COCl

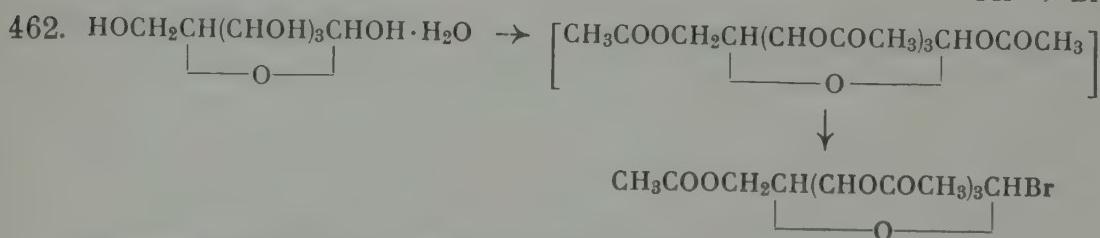
s. 1, 423

*Zinkchlorid/Thionylchlorid**ZnCl<sub>2</sub>/SOCl<sub>2</sub>***Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden**

s. 1, 424

*Aluminiumchlorid**AlCl<sub>3</sub>***Acetochlorzucker***OAc → Cl*

s. 1, 427

*Acetanhydrid**(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O***Acetobromzucker***OH → Br*

Glucose-monohydrat u. 95%ig. Acetanhydrid mit 3 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, nach 10–15 Min., während denen man geschüttelt u. etwas gekühlt hat, um Sieden zu vermeiden, 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, das Essigsäure-Acetanhydrid-Gemisch zum großen Teil im Vakuum abdestilliert, durch neues Acetanhydrid ersetzt, unter Eiskühlung HBr eingeleitet u. bei 5° über Nacht stehengelassen → Acetobromglucose (Ausg. f. 218). A: 80–87%. (C. E. Redemann u. C. Niemann, Org. Synth. 22, 1 (1942).)

*Essigsäure**CH<sub>3</sub>COOH***Bromide aus Oxyverbindungen***OH → Br*

s. 1, 425

**Acetobromzucker**

s. 1, 427

**Phosgen****Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

s. 2, 506; 3, 469

**Acetylchlorid****Chloride aus Oxyverbindungen**

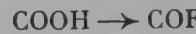
s. 3, 695

**Oxalylchlorid****Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

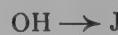
s. 2, 507

**Benzoylchlorid****Flüchtige Carbonsäurechloride**

s. 2, 508

**Benzoylfluorid****Flüchtige Carbonsäurefluoride**

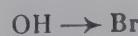
463. Carbonsäuren werden zu heißem Benzoylfluorid gegeben und die flüchtigen Carbonsäurefluoride anschließend destilliert. — B: Propionsäurefluorid. A: 81%. (W. B. s. A. I. Maschentsev, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 203 (1946); C. A. 41, 706 f.)

**Phosphor****Austausch von Hydroxyl gegen Jod**

s. 1, 426, 437

**Phosphor(III)-halogenide****Austausch von Hydroxyl gegen Halogen****Waldensche Umkehrung**

464. Um die optisch-aktiven Verbindungen möglichst rein zu erhalten, ist das verwendete  $PCl_3$ ,  $PBr_3$  oder  $PJ_3$  von äquimolekularen Mengen auf 60% zu vermindern. Bei der Umsetzung soll der Alkohol immer im Ueberschuß vorhanden sein u. das Halogenierungsmittel soll nur tropfenweise bei tiefer Temp. unter Schütteln zugegeben werden. — B: 1-Methylpropylcarbinol u.  $PBr_3 \rightarrow$  d-2-Pentylbromid. (H. Brauns, R. 65, 799 (1946).)

**Austausch von Hydroxyl gegen Brom**465.  $C_2H_5OCH_2CH_2OH \rightarrow C_2H_5OCH_2CH_2Br$

### Halogenide aus Alkoholen

$\beta$ -Aethoxyäthylalkohol unter Röhren innerhalb  $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. mit  $PBr_3$  versetzt, wobei man die Temp. bis zu gelindem Sieden steigen läßt  $\rightarrow \beta$ -Aethoxyäthylbromid (Ausg. f. 682). A: 65–66%. (G. C. Harrison u. H. Diehl, Org. Synth. 23, 32 (1943).)  
s. a. 1, 437; 2, 515

### Austausch von sek. u. tert. Hydroxyl

466. 2-Methyl-2,4-pentandiol unterhalb  $-15^\circ$  unter kräftigem Röhren innerhalb 4 Stdn. tropfenweise mit  $PBr_3$  versetzt, ohne Röhren innerhalb 2 Tagen auf Zimmertemp. erwärmen u. noch 1–3 Tage stehengelassen  $\rightarrow$  2-Methyl-2,4-dibrompentan (Ausg. f. 756). A: 90%.

Durch das Arbeiten bei tiefer Temp. werden HBr-Verluste vermieden. (W. B. s. J. D. Bartleson, R. E. Burk u. H. P. Lankelma, Am. Soc. 68, 2516 (1946).)

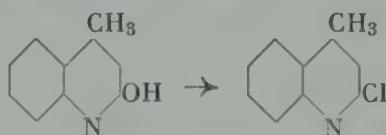
### Phosphoroxychlorid

$POCl_3$

### Austausch von Hydroxyl gegen Chlor

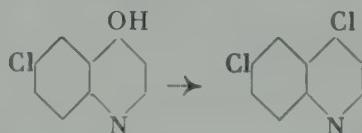
$OH \rightarrow Cl$

467.



4-Methylcarbostyryl (Darst. s. 740) mit frisch dest.  $POCl_3$  gemischt, 15 Min. im Wasserbad auf  $80$ – $85^\circ$  erwärmt u. hierauf auf dem Drahtnetz bis zur vollständigen Lsg.  $\rightarrow$  2-Chlorlepidin. A: 90–95%. (C. E. Kaslow u. W. M. Lauer, Org. Synth. 24, 28 (1944).)

468.



4-Chinolinole (Darst. s. 88) mit überschüssigem  $POCl_3$  3 Stdn. unter Rückfluß gekocht geben 4-Chlorchinoline. B: 6-Chlor-4-chinolinol  $\rightarrow$  4,6-Dichlorchinolin. A: 85%. (W. B. s. B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD.)

469. Pyridin-pikrat mit  $POCl_3$  in Bzl. 15 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Pikrylchlorid. A: 98%. — Die Reaktion kann auch mit  $COCl_2$  durchgeführt werden, während freie Pikrinsäure sich weder mit  $POCl_3$  noch  $COCl_2$  umsetzt. (R. Boyer, E. Y. Spencer u. G. F. Wright, Can. J. Research 24 B, 200 (1946).)  
s. a. 1, 428; 2, 509–513; 3, 86

### Aminopyrimidine aus Oxypyrimidinen über Chlorpyrimidine

s. 1, 429

**Halogenide aus N-Oxyden**  
s. 3, 450



**Chloracridine**  
s. 2, 790-2; 3, 737



**Phosphorpentachlorid**

$PCl_5$

**Acetohalogenzucker**  
s. 1, 427

$OAc \rightarrow Hal$

**Aethylenchloride aus Ketonen**

$COCH_2 \rightarrow CCl : CH$

470.



Laurophenon u.  $PCl_5 \rightarrow$  1-Phenyl-1-chlor-1-dodecen. A: 88%. (S. P. Massie, Iowa State Coll. J. Sci. 21, 41 (1946).)

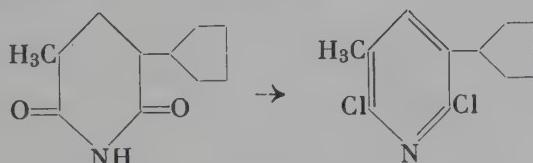
**1,1-Alkoxychloride aus Acetalen**  
s. 2, 731



**2,6-Dichlorpyridine aus Glutarsäureimiden**



471.



0,2 g  $\alpha$ -Cyclopentyl- $\alpha'$ -methylglutarimid mit  $PCl_5$  langsam auf  $50^\circ$ , nach Aufhören der Gasentwicklung weiter auf  $100^\circ$  erwärmt u. 30 Min. dabei belassen  $\rightarrow$  0,2 g 2,6-Dichlor-3-cyclopentyl-5-methylpyridin. (P. L. Pickard u. G. L. Lochte, Am. Soc. 69, 14 (1947).)

**2-Chlorphenanthroline aus  
N-Methylphenanthrolonen**  
s. 2, 529



**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**  
s. 1, 100, 435; 2, 514, 744

$COOH \rightarrow COCl$

**Thionylchlorid**

$SOCl_2$

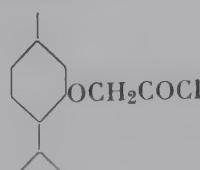
**Austausch von Hydroxyl gegen Chlor**  
s. 1, 430-2, 437; 2, 516, 544

$OH \rightarrow Cl$

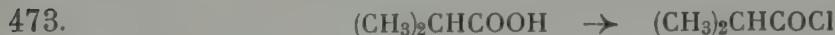
**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

$COOH \rightarrow COCl$

472.



Zu  $\text{SOCl}_2$  innerhalb 1 Stde. 1-Methoxyessigsäure (Darst. s. 202) unter häufigem Schütteln gegeben u. 5 Std. gelinde unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Methoxyacetylchlorid. A: 85–87 %. (M. T. Leffler u. A. E. Calkins, Org. Synth. 23, 55 (1943).)



Zu  $\text{SOCl}_2$  unter schnellem Röhren Isobuttersäure getropft u. hierauf, ebenfalls unter Röhren, 30 Min. auf 80° erwärmt  $\rightarrow$  Isobutyrylchlorid (Ausg. f. 364). A: 90 %. (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 25, 58 (1945).)

s. a. 1, 203/4, 424, 433–5, 626, 629; 2, 517; 3, 114

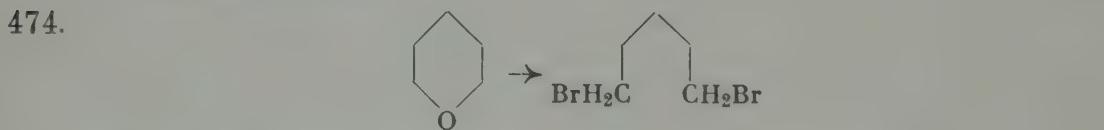
**Säurechloride u. Säureanhydride  
aus Carbonsäuren**  
s. 2, 518

**gleichzeitig Carbonsäuren aus  
Kohlenwasserstoffen**  
s. 2, 519

**Schwefelsäure**  $H_2\text{SO}_4$   
**Austausch von Hydroxyl gegen Brom**  $\text{OH} \rightarrow \text{Br}$   
s. 1, 437

**Furanring-Oeffnung**  
s. 2, 520

**Pyranring-Oeffnung**



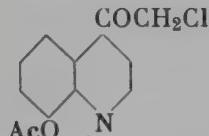
Eine HBr-konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung, die durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Mischung von  $\text{Br}_2$  u. Eiswasser hergestellt worden war, Tetrahydropyran gegeben u. 3 Std. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1,5-Dibrompentan. A: 80–82 %. (D. W. Andrus, Org. Synth. 23, 67 (1943).)

**Jod**  $J$   
**Alkylhalogenide aus Alkoholen**  $\text{OH} \rightarrow \text{Hal}$   
s. 1, 437

**Salzsäure**  $\text{HCl}$   
**Pyranring-Oeffnung**  
s. 1, 436

**Stickstoff  $\downarrow$** **HalC  $\leftrightarrow$  N***Ohne Hilfsstoffe**o. H.* **$\alpha$ -Chlorketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen**

475.



Eine Lsg. von Diazomethyl-(8-acetoxy-4-chinolyl)-keton in Methylenechlorid bei 0° mit trockenem HCl gesättigt, Acetylchlorid zugesetzt, um Hydrolyse der Acetoxygruppe durch Spuren von W. zu verhindern, u. bei Zimmertemp. über Nacht stehengelassen → Chlormethyl-(8-acetoxy-4-chinolyl)-keton. A: 86%. (R. B. Turner, J. Mills u. A. C. Cope, Am. Soc. 68, 2220 (1946).)

s. a. 2, 521

**KJ****Kaliumjodid****Austausch von Aminogruppen gegen Jod**

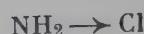
s. 1, 438; 2, 522

**Kupfer****Cu****Austausch von Aminogruppen gegen Halogen  
bei schwerdiazotierbaren Verbindungen**

s. 1, 439/40

**Kupfersalze****Cu<sup>+</sup>****Austausch von Aminogruppen gegen Halogen**

s. 2, 523

**Austausch von Aminogruppen gegen Chlor**

476. Cu(II)-chlorid ist ein wirksamer Katalysator für den Austausch von Diazo-Stickstoff stark positiver Diazonium-Kationen gegen Chlor in schwach saurer und neutraler Lsg., aber viel weniger wirksam bei schwachen Kationen. Es ist Cu(I)-chlorid überlegen. B: p-Nitranilin → p-Chlornitrobenzol. A: 85%. (W. B. s. H. H. Hodgson, Soc. 1946, 745.)

s. a. 1, 441—3

**Einfluß des Chlorions**

s. 2, 524

**Austausch von Aminogruppen gegen Brom**

477.



*o*-Chloranilin in 48%ig. HBr mit NaNO<sub>2</sub> unterhalb 10° diazotiert u. die Diazoniumsalz-Lsg. innerhalb 30 Min. zu kochendem CuBr in 48%ig. HBr gegeben → *o*-Chlorbrombenzol. A: 89—95%. (W. B. s. J. L. Hartwell, Org. Synth. 24, 22 (1944).)

s. a. 1, 444/5

### Größere Ansätze

s. 2, 525

*Quecksilberbromid*

HgBr<sub>2</sub>

s. 1, 446

*Fluorborsäure*

HBF<sub>4</sub>

**Fluoride aus Aminen**

NH<sub>2</sub> → F

478. m-Aminopropiophenon-hydrochlorid in HCl mit wss. NaNO<sub>2</sub> diazotiert u. unter kräftigem Rühren schnell 48%ig. Fluorborsäure zugegeben → Propiophenon-m-diazoniumfluorborat (A: 88%) unter Rühren in kleinen Portionen zu kochendem trockenem Toluol gegeben → m-Fluorpropiophenon. A: 68%. (W. B. s. B. L. Zenitz u. W. H. Hartung, J. org. Chem. 11, 444 (1946).)

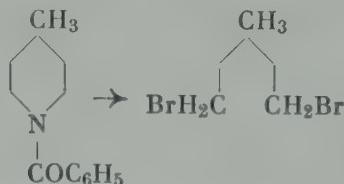
*Phosphor(III)-bromid*

PBr<sub>3</sub>

**Piperidinring-Oeffnung**

C

479.



Zu 1-Benzoyl-4-methylpiperidin unter Kühlen u. Rühren PBr<sub>3</sub> u. hierauf Br<sub>2</sub> gegeben, bei 65°/30 mm—112°/20 mm destilliert, das Destillat auf Eis gegossen, mehrere Std. gerührt, über Nacht stehen gelassen, die Oelschicht abgetrennt u. mit 40%ig. HBr 4 Std. unter Rückfluß gekocht → 1,5-Dibrom-3-methylpentan. A: 65%. (N. J. Leonard u. Z. W. Wicks, Am. Soc. 68, 2402 (1946).)

*Phosphor(V)-halogenide*

PHal<sub>5</sub>

**Austausch von Aminogruppen gegen Halogen bei größeren Ansätzen**

NH<sub>2</sub> → Hal

s. 1, 447

*Brom*

Br<sub>2</sub>

**Austausch von Aminogruppen gegen Brom**

NH<sub>2</sub> → Br

480. Zu einer auf —17° gekühlten Lsg. von 2-Amino-4-n-propylpyridin in 60%ig. HBr tropfenweise unter Rühren auf 0° gekühltes Br<sub>2</sub>, hierauf

bei 0° eine wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. gegeben u. 1 weitere Stde. gerührt → 2-Brom-4-n-propylpyridin. A: 88,3%. (W. Solomon, Soc. 1946, 934. Methode s. L. C. Craig, Am. Soc. 56, 231 (1934).)

*Eisen(III)-chlorid*

*FeCl<sub>3</sub>*

**Diazoniumeisenkomplexsalze**

NH<sub>2</sub> → Br

s. 2, 526

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Austausch von Aminogruppen gegen Brom**

über Imidbromide bei aliphatischen

Verbindungen

s. 1, 448

über Diazoniumperbromide bei

aromatischen Verbindungen

s. 1, 449

**Halogen ↑**

**HalC↑Hal**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Fluoride aus Aethylenderivaten,  
gleichzeitig Austausch von Chlor gegen Fluor**

←



481.

1,1-Dichloräthylen mit HF in Ggw. von Diphenylamin als Polymerisationsinhibitor unter Druck 35 Stdn. auf 180—195° erhitzt → 1,1,1-Trifluoräthan. Umsatz: 74%. (W. B. s. E. T. McBee u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 409 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

***a,b*-Dibromäther aus 1,1-Alkoxychloriden**

←

s. 2, 731

*Alkalijodide*

**Austausch von Brom gegen Jod**

Br → J

s. 1, 450

**$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus Carbonsäuren**

s. 1, 451

KF

*Kaliumfluorid*

**Sulfonsäurefluoride aus Sulfonsäurechloriden**

SO<sub>2</sub>Cl → SO<sub>2</sub>F



482.

Chlormethansulfonsäurechlorid unter Röhren u. Kühlen mit einer wss. KF-Lsg. behandelt → Chlormethansulfonsäurefluorid. A: ca

100%. (E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski u. J. Wnuk, R. 66, 413 (1947).)

**Quecksilberoxyd**

*HgO*

**Austausch von Chlor und Brom gegen Fluor**

$\begin{array}{c} \text{Cl} \rightarrow \text{F} \\ \text{Br} \nearrow \end{array}$

483/4.



1,1-Dichlor-1,2-dibromäthan mit HF u. HgO bei ca. 300 lb./sq. in. ca. 36 Stdn. auf 100° erhitzt → 1,1,1-Trifluor-2-bromäthan. A: 99,8%. (E. T. McBee u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 409 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

**Antimontrifluorid**

*SbF<sub>3</sub>*

**Austausch von Chlor gegen Fluor**

$\text{Cl} \rightarrow \text{F}$

485.



Phenylchloroform 3× mit SbF<sub>3</sub> versetzt, jeweils 10—15 Min. zum Sieden erhitzt u. schließlich bei gewöhnlichem Druck destilliert → Trifluortoluol. A: 80—96%. (E. Pouterman u. A. Girardet, Helv. 30, 107 (1947).)

s. a. 1, 452

**Fluorsilane**

486.

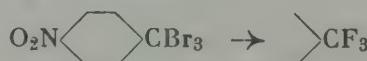


n-Propyltrichlorsilan u. SbF<sub>3</sub> in Ggw. von SbCl<sub>5</sub> bei 460—480 mm Druck → n-Propyltrifluorsilan. A: 80%. H. S. Booth u. H. S. Halbedel, Am. Soc. 68, 2652 (1946). W. B. s. H. S. Booth u. a., Am. Soc. 68, 2650—65 (1946).)

**Austausch von Brom gegen Fluor**

$\text{Br} \rightarrow \text{F}$

487.



4-Nitrobenzotribromid u. sublimiertes SbF<sub>3</sub> bei 30 mm bis zum Aufhören des Schäumens auf 100° erhitzt u. hierauf durch Erhöhen der Temp. destilliert → 4-Nitrobenzotrifluorid. A: 90%. (N. L. Drake u. a., Am. Soc. 68, 1602 (1946); s. a. R. G. Jones, Am. Soc. 69, 2346 (1947).)

**Schwefel ↑**

**HalC  $\leftrightarrow$  S**

**Ohne Hilfsstoffe**

*o. H.*

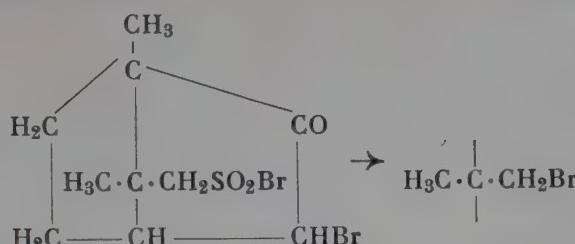
**Austausch von Alkylthiogruppen gegen Chlor**

$\text{SR} \rightarrow \text{Cl}$

s. 2, 527

**Bromide aus Sulfonylbromiden** $\text{SO}_2\text{Br} \rightarrow \text{Br}$ 

488.



100 g d- $\alpha$ -Brom- $\pi$ -campher-sulfonyl bromid allmählich bis auf 170° erhitzt  $\rightarrow$  77 g d- $\alpha,\pi$ -Dibromcampher. (W. B. s. P. C. Guha u. S. C. Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc. 21, 271 (1944).)

**Kupfer****Cu****Austausch von Sulfogruppen gegen Chlor** $\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ 

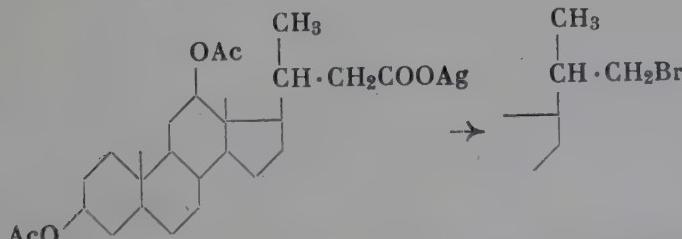
s. 2, 528

**Ueber Zwischenprodukte****ü. Z.****Bromide aus Sulfinsäuren** $\text{SO}_2\text{H} \rightarrow \text{Br}$ 

s. 2, 581

**Kohlenstoff  $\uparrow$** **HalC  $\uparrow\downarrow$  C****Silbersalze** $\text{Ag}^+$ **Halogenide aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{Hal}$ **Abbau um 1 C-Atom**

489.

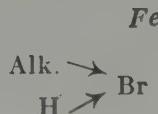


Eine Suspension von Ag-Nor-desoxycholat-diacetat in  $\text{CCl}_4$  10 Min. mit  $\text{Br}_2$  behandelt  $\rightarrow$  3( $\alpha$ ),12( $\beta$ )-Diacetoxy-22-brombisnorcholan. A: 40%. (W. B. s. N. G. Brink, D. M. Clark u. E. S. Wallis, J. biol. Chem. 162, 695 (1946). Methode s. H. u. C. Hunsdiecker, B. 75, 291 (1942).)

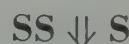
s. a. 1, 453/4

**Phosphorpentachlorid** $\text{PCl}_5$ **2-Chlorphenanthroline aus** $\leftarrow$ **N-Methylphenanthrolonen**

s. 2, 529

*Eisen***Austausch von Alkyl und Wasserstoff  
gegen Brom**

490. Flüssiges Brom substituiert in Ggw. von Eisenpulver bei 0° den Kern von Alkylbenzolen vollständig unter Austausch sek. u. tert. Alkylgruppen. Prim. Alkylgruppen werden nicht ausgetauscht. Die Ausbeuten betragen ca. 60%. — Verfahren: Die Alkylbenzole werden unter Rühren u. Eiskühlung innerhalb 1 Stde. zu Brom gegeben u. eine weitere Stde. im Eisbad stehengelassen. — B: p-sek. Amyltoluol → Pentabromtoluol. — 5-tert. Butyl-m-xylool → Tetrabrom-m-xylool. — p-Jod-sec. Amylbenzol → Pentabromjodbenzol. (W. B. s. G. F. Hennion u. J. G. Anderson, Am. Soc. 68, 424 (1946).)

**Herstellung der S—S-Bindung****Aufnahme****Anlagerung an Schwefel***Methyltetrasulfid***Polysulfide**

491. Eine Mischung von Bis-(2-chloräthyl)-pentasulfid u. Methyltetrasulfid 4 Stdn. auf 75° erwärmt, hierauf im Wasserstrahlvakuum u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre destilliert u. den Rückstand mehrere Stdn. auf eine Badtemp. von 130° erhitzt → Bis-(2-chloräthyl)-heptasulfid. Roh-A: 97%. (W. B. s. R. C. Fuson u. a., J. org. Chem. 11, 487 (1946).)

**Austausch****Kohlenstoff ↑***Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Disulfide aus Rhodaniden**

s. 2, 530



## Abgabe

**Wasserstoff ↑**

**SS ↑ H**

*Wasserstoffperoxyd*

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

**Disulfide aus Mercaptanen**

2 RSH → RS·SR

s. 1, 455

*Chloramin-T und Tetrathionat*

←

**Thiokohlensäure-disulfide aus Xanthaten**

←

s. 2, 531

## Herstellung der S—Ü-Bindung

### Austausch

**Sauerstoff ↑**

**SÜ ↑ O**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Organoquecksilberverbindungen**

RHgBr → RHgSR

s. 1, 456

## Herstellung der S—C-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff**

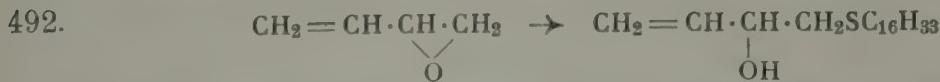
**SC ↓ OC**

*Natriumsalze*

*Na<sup>+</sup>*

**Oxythioäther aus Oxidoverbindungen**

$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} > \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CSR} \\ | \\ \text{COH} \end{array}$



Mercaptide reagieren in alkal. Lsg. mit Verbindungen, die eine endständige Oxidogruppe haben, so, daß der Schwefel sich mit dem endständigen C verbindet u. eine sek. Alkoholgruppe entsteht. B: 3,4-Epoxy-1-buten u. Na-Hexadecylmercaptid → 2-Oxy-3-butenyl-hexadecylsulfid. A: 84%. (W. B. s. S. P. Massie, Iowa State Coll. J. Sci. 21, 41 (1946).)

s. 2, 532

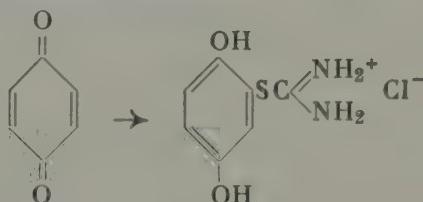
*Salzsäure*

HCl

### Dioxythioverbindungen aus Chinonen

←

493.



Pulverisiertes Chinon innerhalb 15 Min. unter gutem Rühren portionsweise etwas unterhalb 30° zu Thioharnstoff in HCl gegeben → 2,5-Dioxypyrenylthiuronium-chlorid. A: 60%. (W. B., auch Thioäther, s. M. Schubert, Am. Soc. 69, 712 (1947).)

### Sulfone aus Chinonen nach Hinsberg

s. 2, 533, 542

## Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff

SC $\downarrow$  NC

*Ammoniak*

NH<sub>3</sub>

### Thioamide aus Nitrilen

CN → CSNH<sub>2</sub>

s. 2, 534/5

## Anlagerung an Schwefel und Kohlenstoff

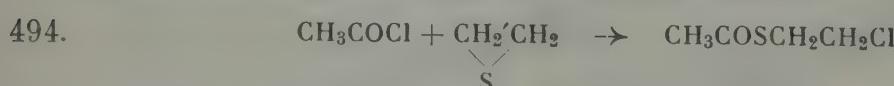
SC $\downarrow$  SC

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

### $\beta$ -Chlorthiolsäureester aus Carbonsäurechloriden

←



Aethylensulfid in Chlf. mit Acetylchlorid versetzt u.  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht → 2-Chloräthylthiolacetat. A: 82%. (R. C. G. Moggridge, Soc. 1946, 1105.)

**4-Alkylthiopyridiniumsalze aus 4-Thiopyridonen**

←

495.



4,44 g 4-Thiopyridon in Alk. bei 60° mit Aethyljodid in Alk. versetzt → 7,5 g 4-Aethylthiopyridin-hydrojodid. (H. Burton u. W. A. Davy, Soc. 1947, 52.)

**Natriumcarbonat** $\text{Na}_2\text{CO}_3$ **Thiadiazine**

○

s. 2, 536

**Anlagerung an Kohlenstoff**SC  $\downarrow$  CC*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Mercaptane aus Aethylenderivaten**

C : C → CHCSH

s. 1, 457

**Thioäther aus Aethylenderivaten**

C : C → CHCSR

496.

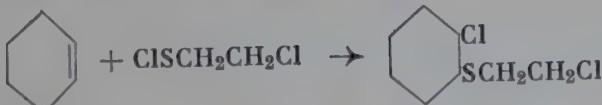


8,2 g Cyclohexen mit Thioglykolsäure 15 Min. geschüttelt → 14,5 g Cyclohexylthioglykolsäure. — 1-Methylcyclohexen → 2-Methylcyclohexylthioglykolsäure. — (Näheres über Peroxyd-Effekt, z. B. durch Zusatz von Ascaridol, Markownikoff's Regel u. w. B. s. J. I. Cunneen, Soc. 1947, 36.)

**2-Halogenthioäther aus Aethylenderivaten**

←

497.



Zu 2-Chloräthylthiochlorid (Darst. s. 419) langsam eine Lsg. von Cyclohexen in  $\text{CCl}_4$  gegeben → 2-Chlorcyclohexyl-2-chloräthylsulfid. A: 69%. (W. B. s. R. C. Fuson u. a., J. org. Chem. 11, 469 (1946).) Olefine, deren der Doppelbindung benachbarte C-Atome elektronegative Substituenten, wie z. B. Phenyl oder Halogen, tragen, oder Olefine mit konjugierter Carbonyl- oder Nitrilgruppe reagieren mit Arylthiochloriden schwer oder gar nicht. (B. s. R. A. Turner u. R. Connor, Am. Soc. 69, 1009 (1947).)

**Natriumalkoholat oder Triton B**

←

**Symm. Thioäther aus Aethylenderivaten**

C : C → CHCSR

498.



In Acrylonitril in Ggw. von Triton B (Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) oder Na-Methylat  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet u. gelegentlich gekühlt, so daß die Temp. zwischen 65 u. 70° gehalten wurde → 2-Cyanäthylsulfid. A: 86—93%. (W. B. s. L. L. Gershbein u. C. D. Hurd, Am. Soc. 69, 241 (1947); auch über den Einfluß der Katalysatoren s. Am. Soc. 69, 2328 (1947).)

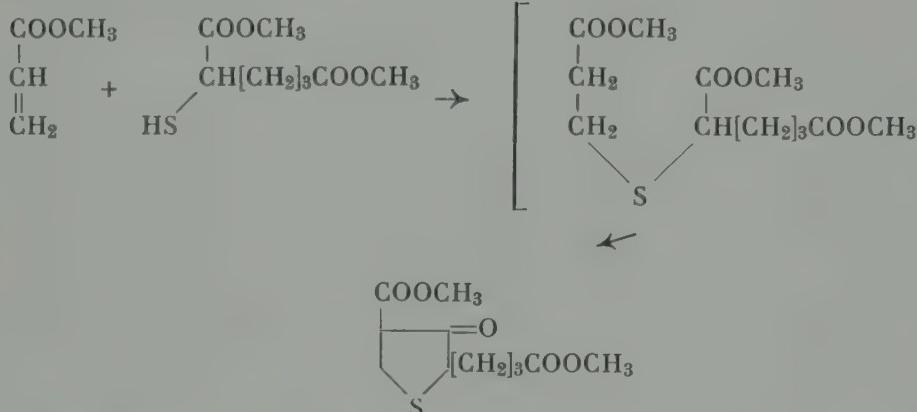
*Piperidin* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ 

**Thiophane aus Mercaptanen und  
Aethylenderivaten**

**Thioäther aus Aethylenderivaten**

**Dieckmann-Kondensation**

499.



Zu einer Mischung von  $\alpha$ -Mercaptoadipinsäureester u. Acrylsäureester unter Eiskühlung etwas Piperidin gegeben, wobei die Temp. auf 70° steigt, über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen, in trockenem Ae. gelöst, unter  $\text{N}_2$  zu trockenem Na-Aethylat, erhalten durch Auflösen von Na in Alk. u. Eindampfen im Vakuum zur Trockene, gegeben u. 20 Stdn. stehengelassen → 2-( $\gamma$ -Carbomethoxypropyl)-3-keto-4-carbomethoxythiophan. A: 77%. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947); 13, 123 (1948) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe. Ueber die Bildung von Isomeren bei der Dieckmann-Kondensation s. R. B. Woodward u. R. H. Eastman, Am. Soc. 68, 2229 (1946).)

**Anlagerungen an die Kohlenstoff-Dreifachbindung**

500.



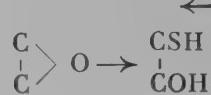
An Aethinylketone lassen sich  $\text{NH}_3$ , Amine, Oxyverbindungen, Mercaptane, Sulfinsäuren u. a. m. anlagern. — B: Zu einer Lsg. von Na in Alk. bei 0—5° 18,8 g Propenyl-äthinylen-keton in Alk. unter Rühren innerhalb 30 Min. gegeben → 21,4 g 1,1,5-Triäthoxyhexan-3-on. — Thiophenol

in Ae., der 3 Tropfen Piperidin enthielt, zu 2,6 g Phenyläthinylketon in Ae. bei 20° innerhalb 15 Min. getropft → 4,6 g 1-Phenylthio-3-phenylpropen-3-on. — Eine Lsg. von 2,6 g Phenyläthinylketon in Alk. mit p-Toluolsulfinsäure 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt → 1-p-Toluolsulfonyl-3-phenylpropen-3-on (5,1 g  $\alpha$ - u. 0,5 g  $\beta$ -Form). (W. B. s. K. Bowden, E. A. Braude u. E. R. H. Jones, Soc. 1946, 945.)

*Bariumhydroxyd und Thioessigsäure*

**Oxymercaptane aus Aethylenoxyden**

s. 1, 458



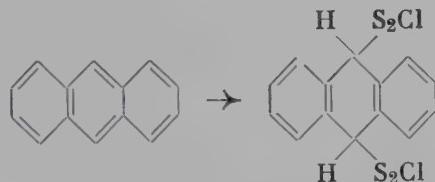
*Aluminium-Quecksilber-Paar*

**Dithiochloride**

*Al-Hg*

$\text{S}_2\text{Cl}$

501.



10 g Anthracen, Chlorschwefel u. Al-Hg in wasserfreiem Ae. über Nacht stehengelassen → 7,5 g Anthracen-9,10-di-(dithiochlorid). (W. B. s. J. W. Airan u. S. V. Shah, J. Indian Chem. Soc. 22, 359 (1945).)

*Pyrogallol*

**Sulfone aus Dienen**

s. 1, 459

s. a. 1, 713

←

←

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Sulfone aus Aethylenderivaten**

**über Thioäther**

←

502.



2-Methylthioäthyl-vinylsulfid mit Phenylthiol gemischt, die Reaktion durch 30min. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° vervollständigt u. ohne weitere Reinigung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Essigsäure behandelt → 2-Phenylsulfonyl-2'-methylsulfonyldiäthyl-sulfon. A: 85%. (W. B. s. R. C. G. Moggridge u. a., Soc. 1946, 816, 813, 815.)

## Umlagerung

### Typus Stickstoff/Schwefel

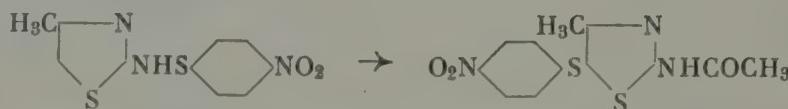
SC  $\cap$  NS

*Acetanhydrid*

$(CH_3CO)_2O$

### Thioäther aus Thiaminen

503.



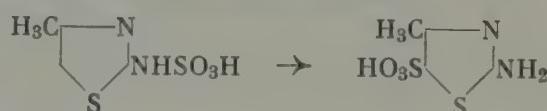
2,7 g 2-p-Nitrobenzolthiamino-4-methylthiazol u. Acetanhydrid 5 Min. auf 95° erwärmt → 2,2 g p-Nitrophenyl-2-acetamido-4-methyl-5-thiazylsulfid. (Diskussion dieser Umlagerung u. w. B. s. E. Hoggarth, Soc. 1947, 114, 110. S. a. H. Burton u. W. A. Davy, Soc. 1947, 52.)

*Schwefelsäure*

$H_2SO_4$

### Aminosulfonsäuren aus Sulfaminsäuren

504.



4-Methyl-2-thiazolylsulfaminsäure mit 96%ig.  $H_2SO_4$  3 Stdn. auf 100—110° erhitzt → 2-Amino-4-methyl-5-thiazol-sulfonsäure. A: 83%. (C. D. Hurd u. N. Kharasch, Am. Soc. 68, 653 (1946).)

## Austausch

### Wasserstoff $\uparrow$

SC  $\uparrow\downarrow$  H

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

### Symm. Thioäther aus Kohlenwasserstoffen

2 RH → RSR

505.



Zu einer Mischung von 150 g Benzol, Schwefel u.  $AlCl_3$  unterhalb 0° allmählich unter Röhren  $Br_2$  in 120 cm<sup>3</sup> Benzol gegeben → 100,5 g Diphenylsulfid. (B. Ciocca u. L. Canonica, G. 76, 113 (1946).)

### Thioketone aus Kohlenwasserstoffen

s. 2, 537

$CH_2 \rightarrow CS$

**Sulfonierung** $H \rightarrow SO_3H$ 

506.



Styrol innerhalb 2 Stdn. tropfenweise unter Rühren u. Eiskühlung zu einer Suspension, die durch Eindestillieren von  $SO_3$  in eine gekühlte Mischung von Dioxan u. Dichloräthan erhalten worden war, gegeben, über Nacht stehengelassen, hierauf 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. als Na-Salz isoliert  $\rightarrow$  Na-2-Phenyläthylensulfonat. A: ca. 55%. (F. G. Bordwell u. a. Mitarbb., Am. Soc. 68, 139 (1946).) s. a. 1, 460/1

**Aminosulfonsäuren aus Aminen**

507.



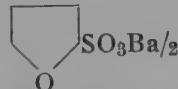
4-Aminobiphenyl mit  $H_2SO_4$  30 Min. verröhrt, auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, fein pulverisiert, im Wasserstrahl-Vakuum unter gelegentlichem Umschwenken 48 Stdn. im Oelbad auf 200—220° erhitzt u. als Na-Salz isoliert  $\rightarrow$  Na-4-Aminobiphenyl-3-sulfonat (Ausg. f. 666). A: 84,5%. (J. E. Jones, J. org. Chem. 10, 537 (1945); C. A. 40, 1817, 8; s. a. C. F. H. Allan u. J. A. Van Allan, Org. Synth. 27, 88 (1947).)

 $H \rightarrow SO_2Cl$ **Sulfochlorierung**

s. 2, 538

**Anhydropyridinsulfonsäure** $C_6H_5N \cdot SO_3$ **Sulfonierung** $H \rightarrow SO_3H$ 

508.



Säureempfindliche Verbindungen, wie z. B. Furan, Pyrrol, Indol, können mit Anhydropyridinsulfonsäure,  $C_6H_5N \cdot SO_3$  sulfoniert werden. — B: Furan u. Anhydropyridinsulfonsäure im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 90 bis 100° erhitzt u. hierauf mit einer heißen wss. Suspension von Bariumcarbonat behandelt  $\rightarrow$  Ba-2-Furansulfonat. A: 90%. (W. B. s. A. P. Terentjev u. a., Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S., 51, 603, 689 (1946); 55, 227 (1947).)

**Hyposulfit** $Me^I S_2 O_3$ **Alkaloid-thiosulfonsäuren** $H \rightarrow S_2O_3H$ 

s. 2, 539

**Quecksilbersulfat** $HgSO_4$ **Sulfonierung** $H \rightarrow SO_3H$ 

s. 2, 540



lenten Menge wss. NaOH auf einmal gegeben, bei 40—60° unter Röhren FeCl<sub>3</sub> in HCl innerhalb 15—20 Min. zugefügt u. 1 Stde. weitergerührt → 15—16 g 2'-Amino-5'-dimethylamino-4-acetamido-diphenyl-sulfon. (W. B. s. S. Pickholz, Soc. 1946, 685.)

*Ueber Zwischenprodukte*

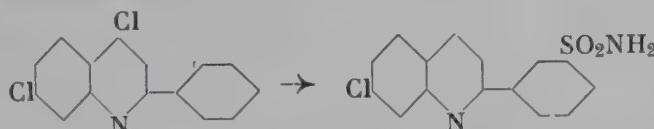
ü. Z.

**Sulfonsäureamide aus Kohlenwasserstoffen**

H → SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

**über Sulfonsäurechloride**

511.



2-Phenyl-4,7-dichlorochinolin mit Chlorsulfonsäure versetzt, nach Abklingen der anfänglich heftigen Reaktion 1 Stde. auf 160—170° erhitzt, abgekühlt, in Eis gegossen, filtriert, gewaschen, das rohe Sulfonylchlorid mit wss. NH<sub>3</sub> D.0,9 1 Stde. bei 0° u. schließlich noch 1 Stde. auf dem Dampfbad verrührt → 2-(3'-Sulfonamidophenyl)-4,7-dichlorochinolin. A: 70—80%. (R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1272 (1946); s. a. D. J. Legge, Am. Soc. 69, 2079, 2086 (1947).)

**Sauerstoff ↑**

SC  $\uparrow\downarrow$  O

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Thioäther und tert. Amine aus Aethern**

←

**Pyryliumsalze**

s. 2, 541

R·SO<sub>2</sub>·R

**Sulfone**

s. 2, 542

○

**Thiazolidin-Ringschluß**

s. 2, 543; s. a. H. Soloway u. a., Am. Soc. 70, 1667 (1948)

*Natronlauge*

NaOH

**Thioäther aus Mercaptanen,**

SH → SR

**anschließend Austausch von Hydroxyl**

**gegen Chlor**

s. 2, 544

*Alkohol, Kalilauge*

KOH

**Thiazin-Ringschluß**

○

s. 2, 546

**Trithiocarbonate aus Oxidoverbindungen**

←

512.



Cyclohexenoxyd u.  $\text{CS}_2$  in methanol. KOH über Nacht stehengelassen → Cyclohexen-trithiocarbonat. A: 87%. (W. B. s. C. C. J. Culvenor, W. Davies u. K. H. Pausacker, Soc. 1946, 1050.)

*Natriumsulfit*

$\text{Na}_2\text{SO}_3$

**Aliphat. Sulfonsäuren aus Schwefelsäureestern**

$\text{OSO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3\text{H}$

s. 1, 466

*Zinkchlorid*

$\text{ZnCl}_2$

**Kohlehydrat-mercaptale**



s. 2, 547/8

*Aluminimumoxyd*

$\text{Al}_2\text{O}_3$

**Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel**

$-\text{O}- \rightarrow -\text{S}-$

im Ring

s. 1, 467

*Thioharnstoff*

$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

**Cyclische Thioäther aus Oxidoverbindungen**

513.



Propylenoxyd u. Thioharnstoff in Eiswasser  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $0^\circ$  u. hierauf 3 Stdn. bei  $20^\circ$  gerührt → Propylensulfid. A: 61%. (W. B. s. C. C. J. Culvenor, W. Davies u. K. H. Pausacker, Soc. 1946, 1050.)

*Phosphorpentoxyd*

$\text{P}_2\text{O}_5$

**Isopropylidenderivate von Oxymercaptanen**



s. 1, 468

*Phosphorpentasulfid*

$\text{P}_2\text{S}_5$

**Thiopyrimidine**

s. 2, 549; s. a. G. B. Elion u. G. H. Hitchings, Am. Soc. 69, 2138 (1947)

*Schwefel*

$\text{S}$

**Thioamide aus Methylketonen**

$\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CSNH}_2$

**Willgerodt-Kindler-Reaktion**

s. 2, 181; 3, 139, 141

*Salzsäure*

$\text{HCl}$

**Kohlehydrat-mercaptale**



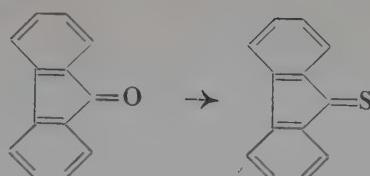
**Acyclische Zuckerderivate**

s. 1, 469

**Thioketone aus Ketonen**

CO → CS

514.



Fluorenon in Alk. unter 0° 3 Stdn. mit HCl u. H<sub>2</sub>S u. hierauf noch 2 Stdn. mit H<sub>2</sub>S allein behandelt → Thiofluorenon. A: 57%. (E. Campaigne u. W. B. Reid, jr., Am. Soc. 68, 769 (1946).)

**Stickstoff ↓**

SC ≡ N

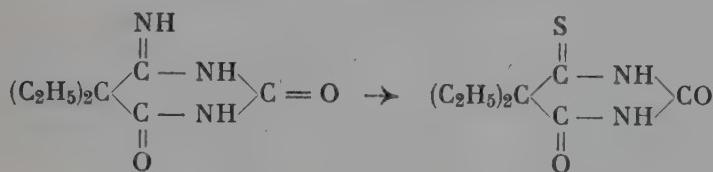
*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Austausch von Iminogruppen gegen Schwefel**

C : NH → C : S

515.

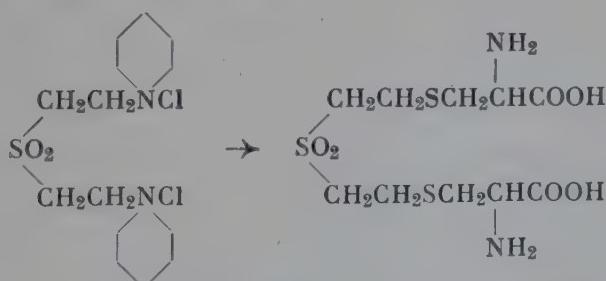


5,5-Diethyl-4-iminobarbitursäure zu einer alkoh., bei 10 lb. Druck gesätt., Lsg. von H<sub>2</sub>S im Einschlußrohr 12 Stdn. auf 140—150° erhitzt → 5,5-Diethyl-4-thiobarbitursäure. A: 45.8%. (W. B. s. J. H. Boothe u. C. O. Wilson, Am. Soc. 68, 448 (1946).)

**Natriumhydrogencarbonat**NaHCO<sub>3</sub>**Thioäther aus Pyridiniumsalzen**

←

516.



Cystein-hydrochlorid in wss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gelöst, mit Bis-(β-pyridinium-äthyl)-sulfon-dichlorid versetzt u. bei 25° unter N<sub>2</sub> 24 Stdn. stehenge lassen → Bis-(cysteinyl-äthyl)-sulfon. A: 87%. (M. A. Stahmann u. a., J. org. Chem. 11, 719 (1946).)

**Natriumhydrogensulfid**

NaHS

**Thiophen-Ringschluß**

○

s. 2, 561

**Natriumdisulfid** $\text{Na}_2\text{S}_2$ **Thioindoxyle**

s. 1, 717

 $\text{CuSCN}$ **Kupferrhodanid****Rhodanide aus Aminen**

s. 1, 470

 $\text{NH}_2 \rightarrow \text{SCN}$ **Ueber Zwischenprodukte** $\ddot{\text{u}}. \text{ Z.}$ **Mercaptane aus Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{SH}$ 

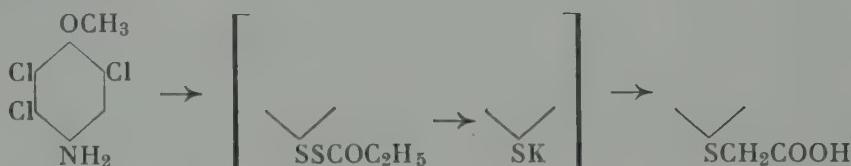
517.



m-Toluidin in HCl bei 0—4° mit  $\text{NaNO}_2$  diazotiert, die kalte Diazoniumsalz-Lsg. zu einer auf 40—45° erwärmten wss. Lsg. von K-Aethylxanthat gegeben, eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 40—45° belassen, das rohe m-Tolyl-äthylxanthat in Alk. gelöst, aufgekocht, allmählich KOH-Plätzchen zugegeben, weitere 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, den größten Teil des Alk. abdestilliert, in W. aufgenommen, ausgeäthert mit HCl stark angesäuert u. in Ggw. von Zn-Staub, um Oxydation zum Disulfid zu verhindern, mit Wasserdampf destilliert → m-Thiokresol. A: 70—75%. (D. S. Tarbell u. D. K. Fukushima, Am. Soc. 68, 1456 (1946), Org. Synth. 27, 81 (1947).)

**Thioäther aus Aminen über  
Mercaptane** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{SR}$ 

518.



2,3,5-Trichlor-p-anisidin in HCl mit  $\text{NaNO}_2$  diazotiert, die Diazoniumsalz-Lsg. in eine wss. Lsg. von K-Xanthat u. Na-Carbonat gegeben, auf 70—75° erwärmt, nach Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung abgekühlt, die wss. Schicht dekantiert, den rohen Xanthogen-Säureester direkt durch Kochen unter Rückfluß mit KOH in Alk. über Nacht verseift, den Alk. abdestilliert, W. zugegeben u. bei 80—90° eine neutrale wss. Lsg. von Chloressigsäure u. Na-Carbonat bis zur negativen Bleireaktion zugegeben → (4-Methoxy-2,3,5-trichlorphenylmercaptopo)-essigsäure. A: 64%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).)

**Thioindoxylsynthese**

s. 1, 717

○

**Halogen  $\downarrow$** **SC  $\uparrow$  Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Thioäther aus Jodiden** $J \rightarrow SR$ 

s. 1, 471

**Thioäther aus Schwefelchloriden** $\leftarrow$ 

s. 2, 542

**S-Alkylierung von Thiocarbamidsäureestern  
(Xanthogenamiden)** $\leftarrow$ 

519.



7,4 g Neopentylxanthogenamid u. Bromessigsäure in Bzl. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  8,6 g Carboxymethylthio-carbimino-neopentylester-hydrobromid. (W. B. s. A. Johansson, Ark. Kemi, 22 B, Nr. 2 (1946).)

**S-Alkylierung von Thioharnstoff****Iothioharnstoffe**

520.



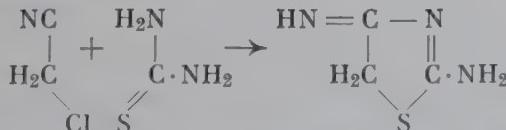
Pulverisierter Thioharnstoff u. Aethylbromid in abs. Alk. 3 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln auf 55—65° erwärmt  $\rightarrow$  S-Aethyl-thioharnstoff-hydrobromid (Ausg. f. 392). A: 93—99%. (E. Brand u. F. C. Brand, Org. Synth. 22, 59 (1942).)

**Thiuroniumsalze als Derivate  
von Halogeniden**  
s. 2, 550; s. a. 2, 111**Thiazolring**

**mit Thioamiden**  
s. 1, 472/3; 2, 552—4

**mit Thioharnstoff**

521.



Chloracetonitril u. Thioharnstoff in Alk. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt  $\rightarrow$  2-Amino-4-imino-2-thiazolin-hydrochlorid. A: 86%. (A. G. Land, C. Ziegler u. J. M. Sprague, J. org. Chem. 11, 617 (1946).)

s. a. 1, 474—7

**mit Dithiocarbamat**  
**2-Mercaptothiazole**  
 s. 1, 478

*Natrium*

*Na*

**Sulfone**  
 s. 2, 555

$R \cdot SO_2 \cdot R$

*Natronlauge*

*NaOH*

**Sulfonylcabonsäuren**  
 s. 2, 556

**Thiazine**  
 s. 2, 557

○

*Kalilauge*

*KOH*

**Thioäther aus Halogeniden**  
 s. 1, 479

$Hal \rightarrow SR$

*Natrium/Alkohol*

*NaOR*

s. 1, 480/1, 483

**Alkylphenacylsulfide**

**Sulfidalkohole**

s. 1, 482

**Sulfone aus Halogeniden über**

$RHal \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot R$

**Thioäther**

s. 2, 558; s. a. H. Gilman u. H. S. Broadbent, Am. Soc. 69, 2053 (1947)

*Natriumcarbonat*

*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

**Thioäther aus Mercaptanen**

$SH \rightarrow SR$

s. 3, 518

**Thiazol-Ringschluß**

s. 2, 559

○

*Kaliumcarbonat*

*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

**Thiazine**

s. 2, 560

*Natriumhydrogensulfid*

*NaHS*

**Thiophen-Ringschluß**

s. 2, 561

**Kaliumhydrogensulfid**

KHS

**Mercaptane aus Bromiden**

Br → SH

522. Eine Lsg. von KHS in Propylenglykol bei 170—175° mit 2-Brompyridin unter Röhren u. gelindem Sieden versetzt u. weitere 20 Stdn. unter Röhren auf 150—175° erhitzt → 2-Mercaptopyridin. A: 83—87%. (J. R. Thirtle, Am. Soc. 68, 342 (1946).)

**Natriumsulfid**Na<sub>2</sub>S**Cycl. Thioäther**

○

s. 1, 484

**Thio-, Seleno- u. Telluroisochromane**

s. 2, 562

**Natriumdisulfid**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**Disulfide aus Halogeniden**

R·SS·R

s. 2, 570

**Sulfonsäuren aus Halogeniden  
über Disulfide**Hal → SO<sub>3</sub>H

s. 1, 485

**Natriumpolysulfid**Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>**Thiophen-Ringschluß**

○

s. 1, 486

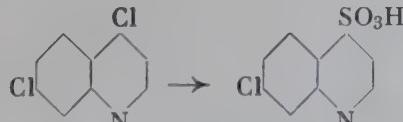
**Natriumthiosulfat**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**Disulfide über Alkylthiosulfate**

R·SS·R

s. 1, 487

**Natriumsulfit**Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**Sulfonsäuren**Hal → SO<sub>3</sub>H

523.



4,7-Dichlorochinolin u. HCl zu Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in W. gegeben u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → 7-Chlorchinolin-4-sulfonsäure. A: 86%. (T. R. Norton u. a., Am. Soc. 68, 1330 (1946).)

s. a. 1, 488/9

**Natriumsalz**Na<sup>+</sup>**Sulfone aus Sulfinsäuren**RSO<sub>2</sub>H → RSO<sub>2</sub>R'



Na-p-Acetamidobenzolsulfinat unter Röhren u. Erhitzen im Oelbad in Aethylenglykol u. Carbitol oder Methylcarbitol gelöst, 4-Chlor-nitrobenzol zugegeben u. unter Röhren 3½ Stdn. auf 141—143° erhitzt → p-Nitro-p'-acetamidodiphenylsulfon (Ausg. f. 13). A: 50 bis 52%. (C. W. Ferry, J. S. Buck u. R. Baltzly, Org. Synth. 22, 31 (1942).)

*Kaliumsalz*

$\text{K}^+$

**Thiazolin-Ringschluß**

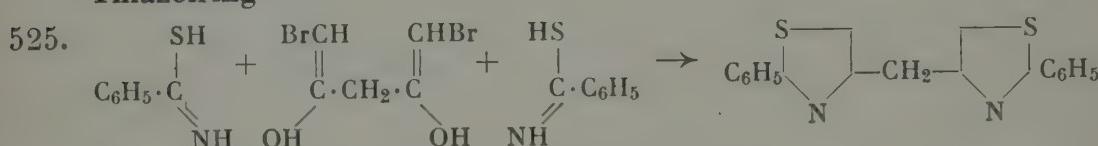
s. 1, 490

○

*Piperidin*

$C_5H_{10}N$

**Thiazolring**



Thiobenzamid mit 1,5-Dibrom-acetylaceton u. ein wenig Piperidin in abs. Alk. ½ Stde. auf sd. Wasserbad erwärmt u. als Hydrobromid isoliert → 2,2'-Diphenyl-dithiazolyl-(4,4')-methan. A: 90—95%, bezogen auf Thiobenzamid. (W. B. s. P. Ruggli, A. von Wartburg u. H. Erlenmeyer, Helv. 30, 348 (1947); s. a. 31, 1142 (1948).)

*Pyridin*

$C_5H_5N$

**Thiocarbonsäuren aus Carbonsäurechloriden**

$\text{COCl} \rightarrow \text{COSH}$

s. 1, 491

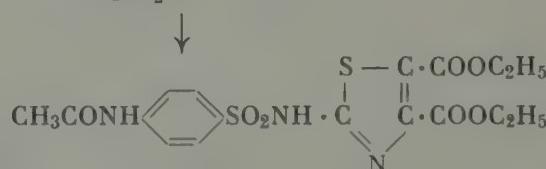
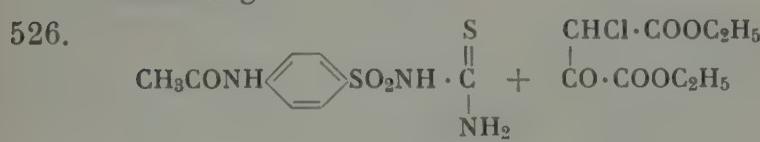
**Thiolsäureester aus Carbonsäurechloriden**

$\text{COCl} \rightarrow \text{COSR}$

s. 2, 101

**Thiazolring**

○



Aethoxalylchloressigsäureäthylester zu Acetylsulfanilylthioharnstoff in trockenem Pyridin gegeben u. nach Abklingen der exothermen Reaktion einige Min. gelinde auf dem Dampfbad erwärmt → 2-N<sub>4</sub>-

Acetylsulfanilamido-4,5-dicarbäthoxythiazol. A: 91%. (J. M. Sprague, R. M. Lincoln u. C. Ziegler, Am. Soc. 68, 266 (1946).)

**Kupfer**

*Cu*

**Sulfone über Thioäther**  
s. 1, 492

$R \cdot SO_2 \cdot R$

**Sulfone aus Sulfinsäuren**  
s. 2, 563, 565

$R \cdot SO_2 H \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot R$

**1,3-Ketosulfone**

s. 2, 564

**Sulfonylcarbonsäureester**

s. 2, 566

**Kupfer/Jod**

*Cu/J*

**Sulfone aus Sulfinsäuren**

527.



16,2 g 4-Chlorpyridin in Alk. mit Na-p-Cyanbenzolsulfinat in W. versetzt u. mit einer Spur Cu-Pulver u. Jod 3½ Stdn. gekocht → 26,5 g 4-p-Cyanphenylsulfonylpyridin. (W. B. s. H. Burton u. W. A. Davy, Soc. 1947, 52.)

**Zinkchlorid**

$ZnCl_2$

**Sulfone u. Sulfonate aus  
Sulfonsäurechloriden**  
s. 2, 567

←

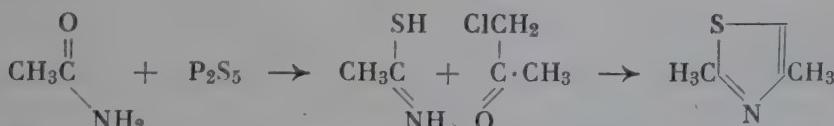
**Phosphorpentasulfid**

$P_2S_5$

**Thiazolring**

○

528.



Eine Mischung von feinpulverisiertem Acetamid u.  $P_2S_5$  in trockenem Bzl. gegeben, etwas Chloraceton in trockenem Bzl. zugefügt, auf dem Wasserbad bis zum Beginn der exothermen Reaktion erwärmt, das Wasserbad entfernt, das restliche Chloraceton-Bzl. allmählich zugegeben u. nach Aufhören der Reaktion noch 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht → 2,4-Dimethylthiazol. A: 41—45%, bezogen auf  $P_2S_5$ . — Die Methode ist allgemein anwendbar. (G. Schwarz, Org. Synth. 25, 35 (1945).)

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

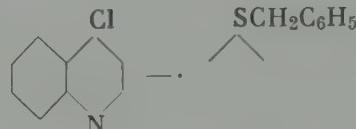
**Ueber Isothioharnstoffe****Mercaptane aus Halogeniden**  
s. 1, 493—5

Hal → SH

**Thioäther aus Halogeniden**

Hal → SR

529.



Benzylchlorid u. Thioharnstoff mit etwas konz. NH<sub>3</sub> in Alk. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, 4-Chlor-8-nitro-chinolin u. Alk. zugegeben, bis zur vollständigen Lsg. erhitzt, eine Lsg. von KOH in Alk. langsam zugefügt, 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 4-Benzylthio-8-nitro-chinolin. A: 93%. (R. H. Baker u. a., Am. Soc. 68, 1532 (1946).)

**Ueber Xanthate****Mercaptane aus Halogeniden**  
s. 1, 496

Hal → SH

**Kohlenstoff ↑****SC ↑ C***Salzsäure*

HCl

**Thioäther aus Rhodaniden**  
s. 2, 568

SCN → SR

**Abgabe****Wasserstoff ↑****SC ↑ H***Brom*

Br

**Thiazole aus Thioharnstoffen**  
s. 2, 569

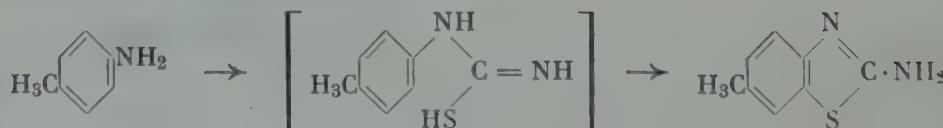
O

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Thiazole über Thioharnstoffe**

530.



Eine Lsg. von p-Toluidin in Chlorbenzol innerhalb 5 Min. tropfenweise mit konz.  $H_2SO_4$ , hierauf mit Na-Rhodanid versetzt, 3 Stdn. auf 100° erhitzt, die Lsg. des entstandenen Thioharnstoffs auf 30° abgekühlt, innerhalb 15 Min.  $SO_2Cl_2$  unterhalb 50° zugegeben u. 2 Stdn. bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung bei dieser Temp. belassen → 2-Amino-6-methyl-benzothiazol. A: 64–67%. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 22, 16 (1942).)

### Schwefel ↑

SC ↑ S

Zinn

Sn

Symm. Thioäther  
s. 2, 570

RSR

### Kohlenstoff ↑

SC ↑ C

Pyridin

$C_5H_5N$

Abspaltung von Methyljodid bei Thiazinen  
s. 2, 571

←

## Herstellung der Ü—Ü-Bindung

### Austausch

### Sauerstoff ↑

ÜÜ ↔ O

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Mercaptoarsine

←

531.



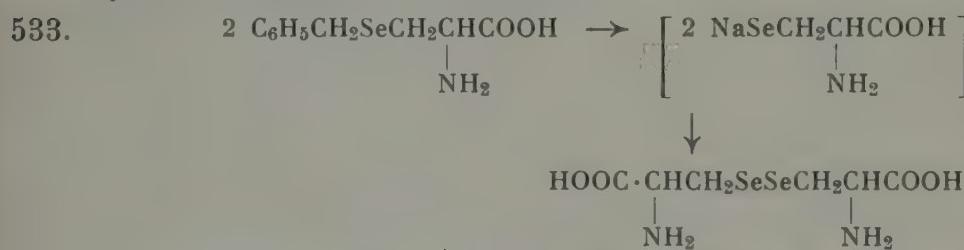
p-Arenosobenzamid mit überschüssiger Thioglykolsäure in W. unter schnellem Rühren auf 100° bis zur klaren Lsg. erhitzt → p-[Bis-(carboxymethylmercapto)-arsino]-benzamid. A: 98%. T. H. Maren, Am. Soc. 68, 1864 (1946). S. a. W. H. C. Rueggeberg, A. Ginsburg u. W. A. Cook, Am. Soc. 68, 1860 (1946).)

*Natriumdithionit* $Na_2S_2O_4$ **Arsenoverbindungen aus Arsonsäuren**

532. 10 g p-Sulfanilamidobenzolarsonsäure in NaOH innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit  $Na_2S_2O_4$  versetzt u. hierauf 1 Stde. bei  $50-60^\circ$  gerührt  $\rightarrow$  7,2 g 4,4'-Disulfanilamidoarsenobenzol. (S. V. Vasiljev, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **16**, 451 (1946); C. A. **41**, 951d.)

**Halogen ↑****ÜÜ↑Hal***Natrium* $Na$ **Arsenoverbindungen**

s. 2, 572

**Kohlenstoff ↑****ÜÜ↑C****Ueber Zwischenprodukte** $\ddot{u}. Z.$ **Symm. Diselenide aus Seleniden** $\leftarrow$ 

$\beta$ -(Benzylseleno)-alanin in fl.  $NH_3$  bei dessen Sdp. mit Na versetzt, bis die blaue Farbe 15 Min. bestehen blieb, hierauf  $NH_3$  bei Zimmertemp. bis auf  $\frac{1}{3}$  abgedampft, das Na mit  $NH_4J$  neutralisiert,  $NH_3$  durch Ae. ersetzt, ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. gelinde gekocht, in HBr aufgenommen, ein wenig Hydroxylamin-hydrochlorid zugegeben, mit einem Luftstrom oxydiert u. aufgearbeitet  $\rightarrow$   $\beta,\beta'$ -Diselenodialalanin. A: 90%. (E. P. Painter, Am. Soc. **69**, 229 (1947). W. B. s. **69**, 232 (1947).)

**Abgabe****Halogen ↑****ÜÜ↑Hal***Natriumsulfid* $Na_2S$ **Ditelluride**

s. 2, 497

## Herstellung der Ü—C-Bindung

### Aufnahme

#### Anlagerung an Halogen und Kohlenstoff

ÜC ↓ HalC

*Rongalit*



**Telluroniumsalze**



s. 2, 573

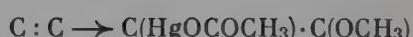
#### Anlagerung an Kohlenstoff

ÜC ↓ CC

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Organoquecksilberverbindungen aus Aethylenderivaten**



s. 1, 500

**β-Oxy-α-aminocarbonsäuren**

s. 1, 498/9

*Acetylperoxyd*



**Silane aus Aethylenderivaten**



534.



1-Octen u. Trichlorsilan unter N<sub>2</sub> bei 45° u. 20 cm Hg Ueberdruck innerhalb 2 Stdn. mit etwas Diacetylperoxyd in 1-Octen versetzt u. noch 9 Stdn. auf 50–63° erwärmt → n-Octyltrichlorsilan. A: 99%. (L. H. Sommer, E. W. Pietrusza u. F. C. Whitmore, Am Soc. 69, 188 (1947).)

### Austausch

#### Wasserstoff ↓

ÜC ↑ H

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium**

H → D

s. 2, 574

*Lithium**Li***Silane** $\vdots \text{SiH} \rightarrow \vdots \text{SiR}$ 

535.



Triäthylsilan u. Phenyl-Li in Ae. 25 Stdn. unter Rückfluß gekocht  
 → Phenyl-triäthylsilan. A: 81 %. (W. B. s. R. N. Meals, Am. Soc. 68, 1880 (1946).)

*Natriumcarbonat* $\text{Na}_2\text{CO}_3$ **Mercurierung** $\text{H} \rightarrow \text{Hg}$ 

s. 2, 575

*Essigsäure* $\text{CH}_3\text{COOH}$ 

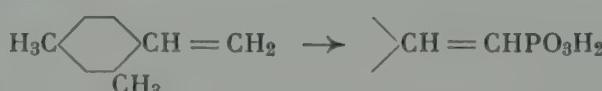
s. 2, 576

*Phosphorpentachlorid* $\text{PCl}_5$ 

*α,β-Athylenphosphinsäuren aus  
 Aethylenderivaten*

 $\text{H} \rightarrow \text{PO}_3\text{H}_2$ 

536.



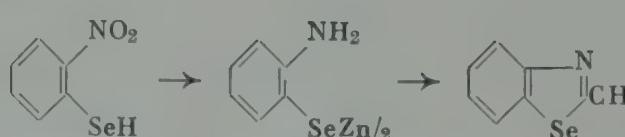
13,2 g 2,4-Dimethylstyrol u.  $\text{PCl}_5$  in Bzl. umgesetzt u. hierauf hydrolysiert → 9,9 g 2,4-Dimethylphenylvinylphosphinsäure. (W. B. s. G. M. Kosolapoff u. W. F. Huber, Am. Soc. 68, 2540.)

**Sauerstoff ↑****ÜC↑O***Lithium**Li***Silane** $\text{Si}(\text{OR})_4 \rightarrow \text{SiR}'_4$ 

s. 3, 542

*Zink* $\text{Zn}^{++}$ **Benzo-selenazole** $\leftarrow$ 

537.



o-Nitroselenophenol mit Zn in HCl-Alk. unter gutem Rühren u. Kühlen unterhalb Siedetemp. umgesetzt u. als Zn-Salz isoliert → Zn-o-Amino-selenophenolat (A: ca. 70 %) mit Ameisensäure in Chlf.  $2\frac{1}{2}$  Stdn. umgesetzt → Benzoselenazol (A: 70 %). (C. Courtot u. J. Develotte, C. r. 221, 101 (1945).)

*Aluminimumoxyd* $Al_2O_3$ **Austausch von Sauerstoff gegen Selen im Ring** $-O \rightarrow -Se-$ 

538.



Tetrahydrofuran im  $H_2Se$ -Strom bei  $400^\circ$  über  $Al_2O_3$  geleitet  $\rightarrow$  Selenophan. A: 54 %. (W. B. s. J. K. Jurjew, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 16, 851 (1946); C. A. 41, 1654c.)

**Stickstoff ↑****ÜC  $\uparrow$  N***Kupfer(I)-chlorid* $CuCl$ **Arsonsäuren aus Aminen über Diazoniumborfluoride** $NH_2 \rightarrow AsO_3H_2$ 

s. 1, 501; A. W. Ruddy u. E. B. Starkey, Org. Synth. 26, 60 (1946)

*Kupfersulfat* $CuSO_4$ **Arsonsäuren aus Aminen****Bartsche Reaktion**

s. 2, 577

*Zink* $Zn$ **Tert. ar. Arsine aus ar. Aminen** $AsR_3$ 

539.



Aryldiazoniumchlorid oder ihre Zn-Doppelsalze geben bei der Zersetzung mit Zn-Staub in Aceton-Suspension in Ggw. von  $AsCl_3$  oder eines Chlorarsins gute Ausbeuten an tert. Arsinen. — B: Anilin mit  $NaNO_2$  in HCl diazotiert, bei  $0^\circ$  mit konz.  $ZnCl_2$ -Lsg. in verd. HCl versetzt, abgesaugt, mit trockenem Aceton gewaschen, das vollständig trockene Zn-Diazoniumchlorid in Ggw. von  $AsCl_3$  in trockenem Aceton unterhalb  $5^\circ$  u. innerhalb 2 Stdn. in kleinen Portionen mit Zn versetzt u. nach Stehen über Nacht oder 15-min. Kochen unter Rückfluß aufgearbeitet  $\rightarrow$  Triphenylarsin. A: ca. 65 %. (W. B. s. W. E. Hanby u. W. A. Waters, Soc. 1946, 1029.)

*Wismuth* $Bi$ **Organo-wismuthverbindungen** $BiR_3$ 

540.



Phenyldiazonium-wismuth-chlorid u. Bi-Pulver in Aceton bei  $5^\circ$   $\rightarrow$  Triphenyl-wismuth. A: 50,2 %. (W. B. s. T. K. Kosminskaya, M. M. Nad u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 891 (1946).) (W. B. s. T. K. Kosminskaya, M. M. Nad u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 891 (1946); s. a. H. H. Willard, L. R. Perkins u. F. F. Blicke, Am. Soc. 70, 737 (1948).)

**Halogenen****ÜC Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Organometallverbindungen**

←

s. 2, 578

**Organotellurverbindungen**

s. 1, 502

**Lithium***Li***Organothalliumverbindungen**

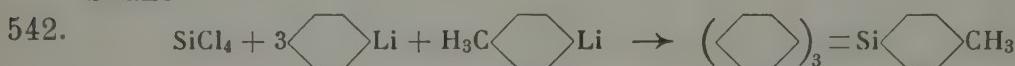
←



Tl(I)-jodid u. Methyljodid in Ae. unter  $\text{N}_2$  bei Zimmertemp. tropfenweise unter Röhren mit Methyl-Li in Ae. versetzt, nach 1 Stde. die äther. Lsg. abgehebert u. mit verd. HJ behandelt → Dimethyl-thallium-jodid. A: 90%. (W. B. s. H. Gilman u. R. G. Jones, Am. Soc. 68, 517 (1946).)

**Silane**

←



Einfache Alkyl- u. Aryl-Li-Verbindungen reagieren in Ae mit  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  oder  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  fast augenblicklich u. geben mit ausgezeichneten Ausbeuten  $\text{R}_4\text{Si}$ -Verbindungen. — B:  $\text{SiCl}_4$  mit 3 Äquivalenten Phenyl-Li u. anschließend mit 1 Äquivalent p-Tolyl-Li umgesetzt → Triphenyl-p-tolyl-silan. A: 91%. (W. B. s. H. Gilman u. R. N. Clark, Am. Soc. 68, 1675 (1946); 69, 1499 (1947). (s. a. R. A. Benkesser u. R. B. Currie, Am. Soc. 70, 1780 (1948).)

**Phosphine**

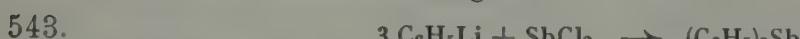
←

s. 1, 503

**Arsine**

←

s. 1, 504

**Organotimonverbindungen**

Zu einer Lsg. von Phenyl-Li, aus Brombenzol u. Li, in Ae. unter Eiskühlung  $\text{SbCl}_3$  in Ae. gegeben u. 2 Std. gekocht → Triphenyl-timon. A: 96—97%. — Mit Li wurden bessere Ergebnisse als mit Mg erzielt. (W. B. s. T. V. Talalaeva u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 777 (1946); C. A. 41, 1215d.)

**Natrium***Na***Iso-arsindoline**

○

s. 2, 579

**Natriumcarbonat** $Na_2CO_3$ **Selenazolring**

s. 2, 580

**Natriumsalz** $Na^+$ **Seleno- und Telluro-isochromane**

s. 2, 562

**Kaliumsalz** $K^+$ **Selenocyanate aus Halogeniden** $Hal \rightarrow SeCN$ 

544. n-Decylbromid u. K-Selenocyanat in 95%ig. Alk. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  n-Decylselenocyanat. A: 67%. (W. B. s. W. E. Weaver u. W. M. Whaley, Am. Soc. 68, 2115 (1946).)

**Magnesium** $Mg$ **Organo-quecksilberverbindungen** $Br \rightarrow HgBr$ 

s. 1, 505

**Silane** $\leftarrow$ 

- 545.



p-Chlorphenyl-Mg-bromid aus p-Chlortrimethylsilan verarbeitet u. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  (p-Chlorphenyl)-trimethylsilan. A: 83%. (W. B. s. C. A. Burkhard, Am. Soc. 68, 2103 (1946).)  
s. a. 1, 506

**Phosphinsulfide aus Halogeniden** $\leftarrow$ 

- 546.



Zu 2 Mol Aethyl-Mg-Bromid in Ae. langsam unter Röhren  $P_2S_5$  gegeben, nach Abklingen der Reaktion noch 12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, den Ae. abdestilliert u. den Rückstand weitere 11 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Triäthylphosphinsulfid. A: 75%, bezogen auf  $P_2S_5$ . (W. B. s. L. Malatesta u. R. Pizzotti, G. 76, 167 (1946).)

**Selenide aus Halogeniden** $RHal \rightarrow RSeH \rightarrow RSeR'$ **über Selenole**

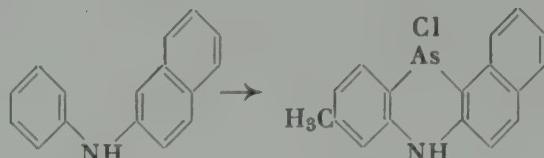
- 547.



Zu Phenyl-Mg-bromid aus Mg u. Brombenzol in Ae., das zu gelindem Sieden erhitzt worden war, unter  $H_2$  u. Lichtschutz pulverisiertes schwarzes Selen allmählich unter Röhren innerhalb 30 Min. so zugegeben, daß gelindes Sieden ohne Erhitzen aufrechterhalten wurde, u. 30 Min. weitergeführt  $\rightarrow$  Selenophenol. A: 57—71%. — Mit Alkyl-halogeniden oder -sulfaten können in wss.-alkohol. NaOH Selenide mit Ausbeuten von 85—95% hergestellt werden. (D. G. Foster, Org. Synth. 24, 89 (1944).)

**Arsenrichlorid** $AsCl_3$ **Benzophenarsazine**

548.



m-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin,  $AsCl_3$  u. wasserfreies o-Dichlorbenzol 5–6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  9-Methyl-12-chloro-7,12-dihydrobenzo[ $\alpha$ ]phenarsazin. A: 95 %. (W. B. s. Buu-Hoi, Hiong-Ki-Wei u. R. Royer, C. r. 220, 50 (1945); s. a. Bl. 1946, 379.)

**Natriumpolysulfid** $Na_2S_x$ **Selenophenring**

s. 1, 507

**Schwefel  $\downarrow$** **ÜC  $\uparrow\downarrow$  S****Natronlauge** $NaOH$ **Organo-quecksilberverbindungen aus Sulfinsäuren** $RSO_2H \rightarrow RHgCl$ 

**Austausch von Sulfogruppen  
gegen Brom**  
s. 2, 581

**Natriumsalz** $Na^+$ 

549. Na-1-Dodecansulfonat unter Röhren zu einer kochenden wss. Lsg. von  $HgCl_2$  gegeben u. weitere 2 Stdn. unter Röhren erhitzt  $\rightarrow$  1-Dodecyl-quecksilber-chlorid. A: 49,3 %. Auf diese Weise können Sulfinsäuren in Ggw. von Sulfonsäuren bestimmt u. identifiziert werden. (C. S. Marvel, C. E. Adams u. R. S. Johnson, Am. Soc. 68, 2735 (1946).)

**Lithium** $Li$ **Silane** $Si(SR)_4 \rightarrow SiR'_4$ 

s. 3, 542

**Kohlenstoff  $\downarrow$** **ÜC  $\uparrow\downarrow$  C****Ohne Hilfsstoffe***o. H.***spiro-Arsoniumsalze**

s. 2, 582

○

## Herstellung der C–C-Bindung

## Aufnahme

## Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff

CC ↓ HC

## *Magnesium*

Mg

## **Acetylenoxycarbonsäuren aus Aethinylcarbinolen**

$$\text{H} \rightarrow \text{COOH}$$

S. 2, 583

NaNH<sub>2</sub>

## Subst. Malonsäuremonoester

Subst. 1  
S 3 555

### Triphenylmethyl-Natrium

$$(C_6H_5)_3CNa$$

## **$\beta$ -Ketocarbonsäuren aus Ketonen**

1

82750

### Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff

CC ↓ OC

## Lithium

Li

## Alkohole aus Oxidoverbindungen

$$\text{CH(OH)}$$

s. 2 584; 3 550 s. a. S. C. McKusick, Am. Soc. 70, 1976 (1948)

## Sek. Alkohole aus Aldehyden

550



Phenyl-Li aus Li u. Brombenzol in Ae. im N<sub>2</sub>-Strom mit  $\alpha$ -Picolin versetzt, 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt, im Eis-Salz-Bad gekühlt, den N<sub>2</sub>-Strom unterbrochen u. innerhalb 20 Min. langsam trockenen Acetaldehyd in trockenem Ae. zugetropft → 1-( $\alpha$ -Pyridyl)-2-propanol. A: 44 bis 50%. — Entsprechend mit Aethylenoxyd bei gleich guter Ausbeute → 1-( $\alpha$ -Pyridil)-3-propanol. (L. A. Walter, Org. Synth. 23, 83 (1943).)

## Tert. Alkohole aus Ketonen

$$\text{CO} \rightarrow \text{C(OH)R}$$

551. Di-isopropyl-keton u. Isopropyl-Li unter  $N_2$  in Petroläther  $\rightarrow$  Triisopropylcarbinol. A: 53%. — Carbinole, die wegen sterischer Hindernisse mit Mg nicht dargestellt werden können, können mit Li er-

halten werden. (W. B. s. G. Vavon u. H. Colin, C. r. 222, 801 (1946).) s. a. 1, 508; 2, 585, 709

### Aethinylalkohole

s. 1, 719

### Aryloxyanthracene aus

### Anthrachinonen

s. 1, 509

Natrium

Na

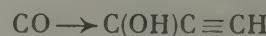
### Reduktive Kondensation

### Glycerine und $\alpha$ -Oxyketone aus Ketonen und Carbonsäureestern

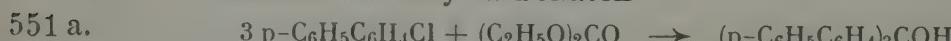
s. 2, 586

### Aethinylcarbinole aus Oxoverbindungen

s. 2, 587



### Tert. Alkohole aus Alkylcarbonaten



p-Chlorbiphenyl, Aethylcarbonat u. trockenes, thiophenfreies Bzl. unter Röhren zum Sieden erhitzt, innerhalb 1 Stde. mit Na-Sand oder — bei kleineren Ansätzen — innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Na-Schnitzeln versetzt u. unter Röhren 2 Stdn. — bei Verwendung von Na-Schnitzeln 12 Stdn. — unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Triphenylcarbinol. A: 35—40%, bei kleineren Ansätzen 47—55%. (A. A. Morton, J. R. Myles u. W. S. Emerson, Org. Synth. 23, 95 (1943).)

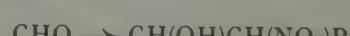
### Alkali

### Oxymethylierung von Phenolen



s. 1, 510. s. a. I. W. Ruderman, Am. Soc. 70, 1662 (1948)

### $\alpha$ -Nitroalkohole aus Aldehyden



s. 1, 511

### Kalilauge

KOH

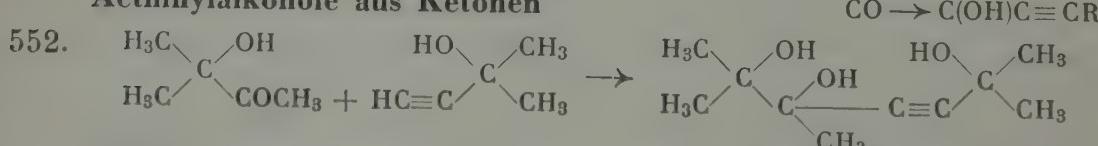
### Oxymethylierung

### $\alpha$ -Methylenkarbonsäuren



s. 2, 588

### Aethinylalkohole aus Ketonen



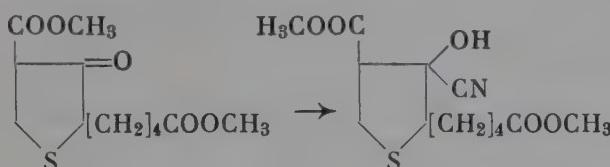
Dimethyläthinylcarbinol u. Dimethylacetylcarbinol in trockenem Ae. langsam zu einer gekühlten u. gerührten Suspension von KOH in

trockenem Ae. gegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  2,3,6-Tri-methyl-4-heptin-2,3,6-triol. A: 93 %. (V. I. Nikitin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 15, 408 (1945); C. A. 40, 4665, 5. S. a. I. N. Azerbaev, J. Gen. Chem. 15, 412 (1945); C. A. 40, 4683, 4.)

### Cyanhydrine aus Ketonen

$\text{CO} \rightarrow \text{C(OH)CN}$

553.



Zu einer Mischung von 2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3-keto-4-carbomethoxy-thiophan u. fl. HCN bei  $0^\circ$  etwas 50%ig. KOH gegeben, 16 Stdn. bei  $0^\circ$  stehengelassen u. hierauf mit 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3-oxy-3-cyan-4-carbomethoxythiophan. A: ca. 100 %. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947). W. B. s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

Natrium/Alkohol

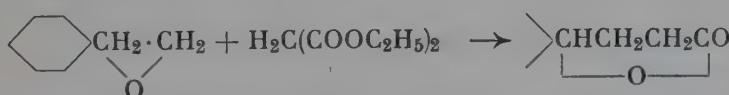
NaOR

### Lactone aus Oxidoverbindungen

#### Aufbau um 2 C-Atome

←

554.



Zu einer kochenden Lsg. von Na-Malonester, aus trockenem Malonester u. Na in abs. Alk., innerhalb 2 Stdn. Styroloxyd getropft, unter Kochen 3 Stdn. weitergerührt, auf Zimmertemp. abgekühlt, unter Rühren wss. KOH-Lsg. zugegeben u. ebenfalls unter Rühren den Alk. abdestilliert  $\rightarrow$   $\gamma$ -Phenyl-butyrolacton. A: 72 %. (W. B. s. R. R. Russell u. C. A. VanderWerf, Am. Soc. 69, 11 (1947).)

Kalium-tert. Amylat

KOR

### Aethinylalkohole aus Oxoverbindungen

$\text{CO} \rightarrow \text{C(OH)C}\equiv\text{CH}$

s. 2, 593

Kaliumcarbonat

$\text{K}_2\text{CO}_3$

s. 2, 592

### Tetrahydrofuranane

○

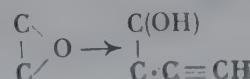
s. 2, 594

Natrium/fl. Ammoniak

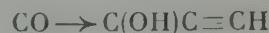
$\text{Na}/\text{NH}_3$

### Acetylenalkohole aus Oxidoverbindungen

s. 2, 589



**Aethinylalkohole aus Oxoverbindungen**  
s. 2, 590



**Natriumamid**



s. 1, 512; 2, 591/2; s. a. R. M. Anker u. A. H. Cook, Soc. 1948, 806

**Austausch von Wasserstoff gegen Carboxyl  
Subst. Malonsäuremonoester**



555.



Verfahren:  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  wird mit Carbonsäureestern in abs. Ae. innerhalb 2 Min. umgesetzt, unter 15 min. Erwärmen auf dem Wasserbad  $\text{NH}_3$  durch Ae. ersetzt u. mit dem 10fachen Ueberschuß an festem  $\text{CO}_2$  unter Rühren behandelt. — B: Phenylessigsäureäthylester  $\rightarrow$   $\alpha$ -Phenylmalonsäuremonoäthylester. A: 74%. — Substitution des  $\alpha$ -H-Atoms durch Phenyl begünstigt die Bildung des Esteranions, während Substitution durch Alkyl Amidbildung begünstigt. (W. B. s. C. R. Hauser, R. Levine u. R. F. Kibler, Am. Soc. 68, 26 (1946); Acetylenkarbonsäuren s. R. A. Raphael, Soc. 1947, 805.)

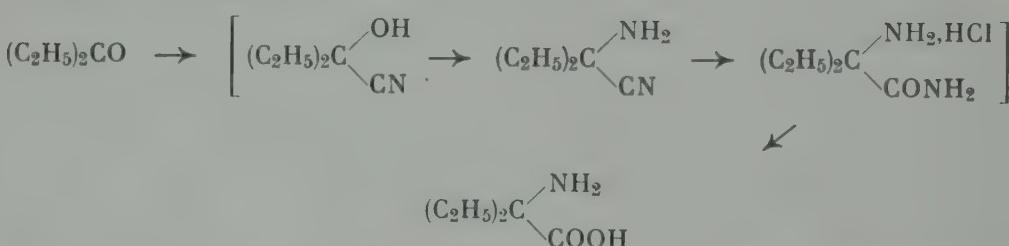
**Natriumcyanid**



**Cyanhydrine aus Oxoverbindungen  
 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren**



556.

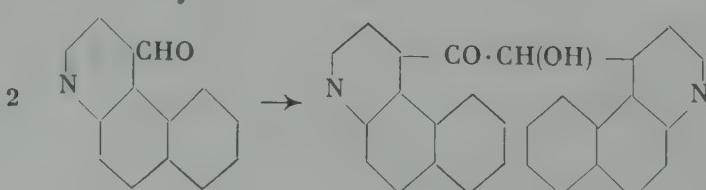


Zu einer wss. Lsg. von  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{-Chlorid}$  u.  $\text{NH}_3$  unter Wasserkühlung eine Lsg. von Diäthylketon in Methanol gegeben, verschlossen 5 Stdn. auf 55–60° erwärmt, in Eis gekühlt, vorsichtig unter Eiskühlung zu konz. HCl gegeben, bei 0–5° mit HCl-Gas gesättigt, über Nacht stehen gelassen u.  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -äthylbuttersäure. A: 39–43%. (R. E. Steiger, Org. Synth. 22, 13 (1942). W. B. s. 24, 9 (1944). S. a. R. Gaudry, Can. J. Research, 24B, 309 (1946).)

**Benzoine aus Aldehyden**



557.



1-Formylbenzo[f]chinolin in 95%ig. Alk. mit einer wss. NaCN-Lsg. versetzt u. 30 Min. unter Rückfluß gekocht → 1-(1-Benzo[f]chinolylglycoyl)-benzo[f]chinolin. A: 82%. (R. E. Benson u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 2644 (1946).)

*Kaliumcyanid*

KCN

**Cyanhydrine aus Ketonen**  
s. 2, 595

CO → C(OH)CN

**α-Oxycarbonsäureester**  
s. 2, 596

**Benzoine aus Aldehyden**  
s. 1, 513; s. 2, 597

CH(OH)CO

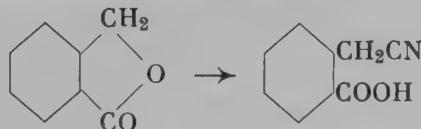
**2,3-Dioxychinone**  
s. 1, 514/5; s. a. Chem. B. 80, 391 (1947)

○

**o-Carboxyphenylacetonitrile aus Phtaliden**

←

558.



Eine Mischung von Phtalid u. pulverisiertem KCN unter Rühren 4—5 Stdn. auf 180—190° erhitzt → o-Carboxyphenylacetonitril (Ausg. f. 195). A: 67—83%. (C. C. Price u. R. G. Rogers, Org. Synth. 22, 30 (1942).)

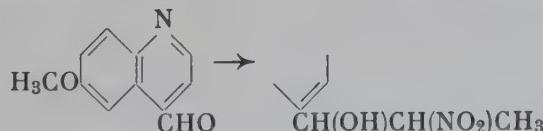
*Diäthylamin*

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH

**α-Nitroalkohole aus Aldehyden**

CHO → CH(OH)CH(NO<sub>2</sub>)R

559.



Chininaldehyd in abs. Alk. unter Eiskühlung mit Nitroäthan u. etwas Diäthylamin versetzt, mit einem Kristall des Reaktionsprodukts geimpft u. 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → 1-(6-Methoxy-4-chinolyl)-2-nitro-1-propanol. A: 75%. (W. B. s. M. Levitz u. M. T. Bogert, J. org. Chem. 10, 341 (1945).)

*Piperidin*

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N

**Subst. Glykolsäuren aus Ketonen**  
s. 1, 516

CO → C(OH)COOH

**Anlagerung von Benzylcyanid an  
Glyoxylsäuren**  
s. 1, 517

←

*Kupfer, Magnesium**Cu, Mg***Synthesen mit N-disubst.** $\text{CO} \rightarrow \text{CH(OH)R}$ **3-Chlorpropylaminen**

s. 1, 681; s. a. H. Gilman, F. J. Marshall u. R. A. Benkeser, Am. Soc. 68, 1849, (1946).

*Magnesium**Mg***Sek. Alkohole aus Aldehyden** $\text{CHO} \rightarrow \text{CH(OH)R}$ 

560.



Zur Grignard-Verbindung aus m-Brombenzotrifluorid u. Mg. in Ae. innerhalb 2 Stdn. bei 2—3° unter kräftigem Rühren eine Lsg. von Acetaldehyd in Ae. gegeben → m-Trifluoromethylphenyl-methylcarbinol. A: 79,5%. (M. W. Renoll, Am. Soc. 68, 1159 (1946); w. B. s. F. S. Prout, J. Cason u. A. W. Ingersoll, Am. Soc. 70, 298 (1948).)

**Acetylenalkohole aus Oxoverbindungen** $\text{CO} \rightarrow \text{C(OH)R}$ 

s. 2, 588/9 a. E. D. Venus-Danilova u. E. P. Brichko, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 17, 1549 (1947).

**Tert. Alkohole aus Ketonen**

s. 1, 680; 2, 782, 794; 3, 563; s. a. J. Jacques u. A. Horeau, Bl. 1948, 711

 **$\beta$ -Oxycarbonsäureester**

s. 1, 677

**Tokopherol-Synthese**

s. 1, 678

**Getrennte Darst. des  
Grignard-Reagens**

s. 1, 679

**Sulfidalkohole**

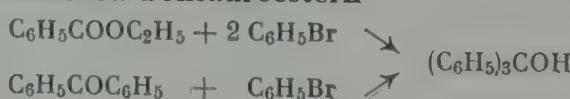
s. 1, 44

**Tert. Alkohole aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{C(OH)R}_2$ 

561. Bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Carbonsäuren wird die Ausbeute dadurch verbessert, daß man die Carbonsäure in Bzl. zur, wie üblich, in Ae. hergestellten Grignard-Verbindung gibt, den Ae. abdestilliert u. dann 2 Stdn. unter Rückfluß kocht. Bei der Darst. von 2-Methyl-3-äthyl-3-pentanol erreicht man dadurch z. B. eine Steigerung der Ausbeute von 53 auf 70%. (R. C. Huston u. D. L. Bailey, Am. Soc. 68, 1382 (1946).)

**Tert. Alkohole aus Carbonsäureestern** $\text{COOR} \rightarrow \text{C(OH)R}_2$ 

562.

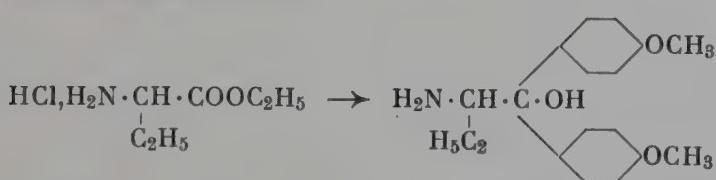


Zu Phenyl-Mg-bromid aus Brombenzol u. Mg. in trockenem Ae. innerhalb ca. 1 Stde. unter Kühlung mit W. Benzoësäureäthylester in trockenem Bzl. so zugegeben, daß die Mischung gelinde siedet, u. hierauf auf dem Dampfbad noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → Triphenylcarbinol (s. a. 695). A: 89—93%. — Dieselben Ausbeuten werden auch mit Benzophenon u. der Hälfte an Grignard-Verbindung erzielt. (W. E. Bachmann u. H. P. Hetzner, Org. Synth. 23, 98 (1943).)

s. a. 1, 682, 752; 2, 800

### $\alpha$ -Amino-tert.-alkohole aus $\alpha$ -Aminocarbonsäureestern

563.

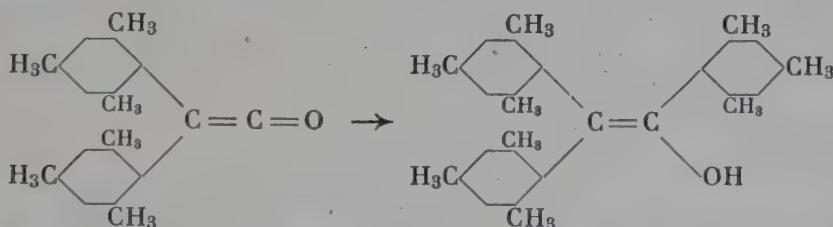


Zur Grignard-Verbindung aus Mg u. p-Bromanisol in trockenem Ae.  $\alpha$ -Amino-n-buttersäureäthylester-hydrochlorid gegeben, den Ae. abdestilliert, durch Bzl. ersetzt u. 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht →  $\beta$ -Amino- $\alpha,\alpha$ -dianisyl-n-butanol-hydrochlorid (A: 64%), daraus mit  $\text{NH}_3$  die freie Base (Ausg. f. 598) (A: 92%). (A. E. W. Smith, Soc. 1946, 572.)

### Vinylalkohole aus Ketenen

C:C:O → C:C(OH)R

564.



Mesityl-Mg-bromid, aus Brommesitylen u. Mg. in trockenem Ae., u. 12 g Dimesitylketen in Ae. 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, den Ae. durch Bzl. ersetzt u. weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 10 g Trimesitylvinylalkohol. (R. C. Fuson, D. H. Chadwick u. M. L. Ward, Am. Soc. 68, 389 (1946).)

Magnesiumamalgam

Mg, Hg

$\beta$ -Oxycarbonsäureester

CO → C(OH)R

s. 1, 677; Bl. 1947, 38

Magnesium/Magnesiumjodid

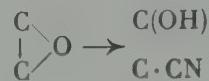
Mg/MgJ<sub>2</sub>

Bimolekulare Reduktion von Aldehyden

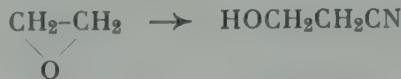
←

zu Glykolen

s. 1, 689

*Magnesiumsulfat* $MgSO_4$ **Oxynitrile aus Oxidoverbindungen**

565.



Aethylenoxyd unter Schütteln u. Kühlen zu einer Lsg. von KCN u. Mg-Sulfat in W. gegeben u. 10—12 Stdn. unter Kühlen, gelegentlichem Schütteln u. evtl. Zugabe von Eis stehengelassen →  $\beta$ -Oxypropionitril. A: 85—90%. (A. P. Terentjev u. E. V. Vinogradova, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 14, 1044 (1944); C. A. 40, 7157, 4.)

*Calciumoxyd* $CaO$ **Oxymethylierung** $H \rightarrow CH_2OH$ 

s. 1, 575

*Calciumchlorid* $CaCl_2$  **$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -lactone** $\leftarrow$ **aus  $\beta$ -Oxyaldehyden**

s. 1, 518

*Zink* $Zn$ **Reformatski-Synthese von Carbonsäureestern**

s. 1, 690/3; 2, 737, 801, 827; s. a. W. E. Bachmann und A. S. Dreiding, J. org. Chem. 13, 317 (1948)

 **$\gamma$ -Lactone aus  $\alpha$ -Ketoaldehyden**

s. 1, 694

*Aluminiumchlorid* $AlCl_3$ **Additionen bei Friedel-Crafts-Reaktionen** $CO \rightarrow C(OH)R$ **Alkohole aus Oxoverbindungen**

s. 2, 600, 664

**Friedel-Crafts-Synthesen** $\leftarrow$ **mit Bernsteinsäureanhydrid**

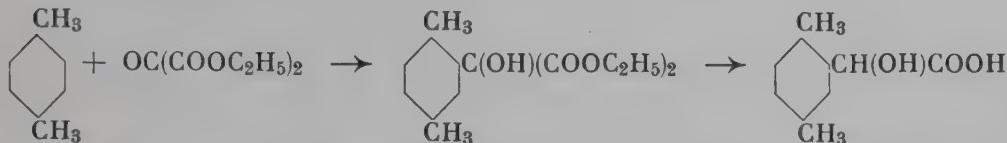
566. Zu einer Mischung von Diphenyläther, pulverisiertem Bernsteinsäureanhydrid u. thiophenfreiem Bzl. in 4 Portionen wasserfreies  $AlCl_3$ , gegeben, wobei das Reaktionsgefäß jeweils bis zum Abklingen der Reaktion leicht umgeschwenkt wurde, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. über Nacht abkühlen gelassen →  $\beta$ -(p-Phenoxybenzoyl)-propionsäure (Ausg. f. 57). A: 93%. (W. B. s. Huang-Minlon, Am. Soc. 68, 2487 (1946); s. 1, 519; 2, 601; s. a. R. E. Lutz u. G. W. Scott, J. org. Chem. 13, 284 (1948), Acetamidoverbindung s. I. E. Miller u. E. L. Morello, Am. Soc. 70, 1800 (1948).)

Zinn(IV)-chlorid

SnCl<sub>4</sub>

**$\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren aus  
Oxomalonsäureestern über  
Aryloxymalonsäureester**

567.



Xylo u. Oxomalonsäureäthylester unter Feuchtigkeitsausschluß, Kühlen mit Eiswasser u. kräftigem Rühren tropfenweise mit SnCl<sub>4</sub> versetzt, das Kühlbad entfernt u. 3 Stdn. weitergerührt → 2,5-Dimethylphenyloxymalonsäureäthylester (A: 51,5—57%) mit wss. KOH 5 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, mit Ae. extrahiert, mit konz. HCl angesäuert u. ca. 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rühren erwärmt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufgehört hat → 2,5-Dimethylmalonsäure (A: 63—70%). Die Methode ist allgemein anwendbar. (J. L. Riebsomer u. J. Irvine, Org. Synth. 25, 33 (1945).)

Kalium-di-hydrogen-phosphat

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Cyanhydrine aus Oxoverbindungen

CO → C(OH)CN

s. 1, 520; s. a. J. Colonge, L. Watteau u. L. Cumet, Bl. 1947, 245

Ammoniumchlorid

NH<sub>4</sub>Cl

s. 1, 521

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff**

CC $\downarrow$ NC

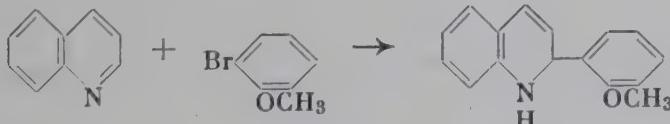
Lithium

Li

**2-subst. 1,2-Dihydrochinoline aus  
Chinolinen**



568.



Zu einer äther. Lsg. von o-Methoxyphenyl-Li aus o-Bromanisol u. Li tropfenweise unter Rühren Chinolin in Ac. gegeben u. noch 15 Min. weitergerührt → 2-o-Methoxyphenyl-1,2-dihydrochinolin. A: 68%. (T. A. Geißman u. a., J. org. Chem. 11, 748 (1946).)

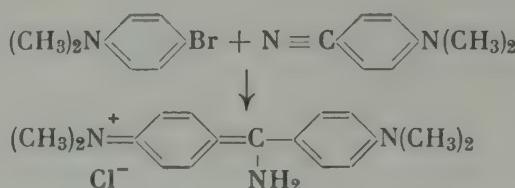
Ketone aus Nitrilen

CN → COR

s. 1, 522

### Auramine

569.



Zu p-Dimethylaminophenyl-Li aus 14,5 g p-Brom-dimethylanilin u. Li in abs. Ae. unter geringem N<sub>2</sub>-Ueberdruck u. kräftigem Röhren 10,5 g p-Dimethylaminobenzonitril in trockenem Ae. gegeben, 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, 16 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen u. mit Eis-Ammoniumchlorid-Lsg. geschüttelt → 19 g Auramin-chlorhydrat·H<sub>2</sub>O. (W. B. s. L. Hellerman u. a., Am. Soc. 68, 1890 (1946).)

### Triazinring

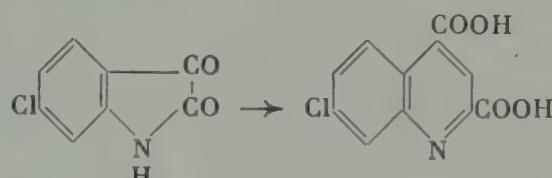
s. 1, 285

*Natronlauge*

NaOH

### Chinoline aus Isatinen Pfitzinger-Borsche-Synthese

570.



Fein gemahlenes 6-Chlorisatin mit Brenztraubensäure in NaOH 14 Std. stehengelassen u. ½ Stde. gekocht → 7-Chlorchinolin-2,4-dicarbonsäure. A: 95%. (A. E. Senear, H. Sargent, J. F. Mead u. J. B. Koepfli, Am. Soc. 68, 2695 (1946). W. B. s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

*Kalilauge*

KOH

571. 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäuren wurden nach Pfitzinger-Borsche dargestellt, wobei überschüssige 30—33%ig. KOH, genügend Alk. zur Lsg. des Isatin-alkali-salzes u. das Keton im Ueberschuß verwendet wurden. Diese Methode gibt gute Ausbeuten. Die Döbner-Miller-Synthese aus Brenztraubensäure, Benzaldehyden u. Anilinen gibt schlechte Ausbeuten, wurde aber bevorzugt, wenn die Ausgangsmaterialien gut erhältlich waren. (B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1814 (1946).)

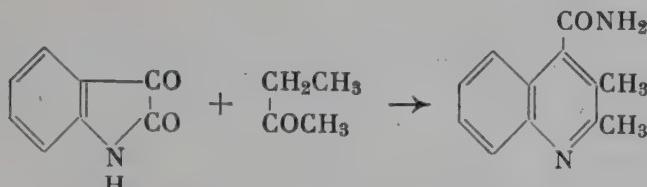
s. a. 1, 555; 2, 602/3, 761; A. M. Dowell, jr., H. S. McCullough u. P. K. Calaway, Am. Soc. 70, 226 (1948); Buu-Hoi u. R. Royer, Soc. 1948, 106

*Kaliumcarbonat*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

s. 2, 604

*Ammoniak*NH<sub>3</sub>**Cholin carbonsäureamide  
aus Isatinen**

572.



12 g Isatin u. Methyläthylketon mit wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,880) in einer Druckflasche 8 Stdn. auf 100° erhitzt → 15 g 2,3-Dimethylchinolin-4-carbonsäureamid. (V. A. Petrow, Soc. 1945, 18.)

**Dithioisoindigo aus Phtalonitril**

s. 1, 525

*Magnesium*

Mg

**Ketone aus Nitrilen**

CN → COR

s. 1, 523/4; 2, 605, 699

**Ketimine aus Nitrilen**

CN → C(:NH)R

573.



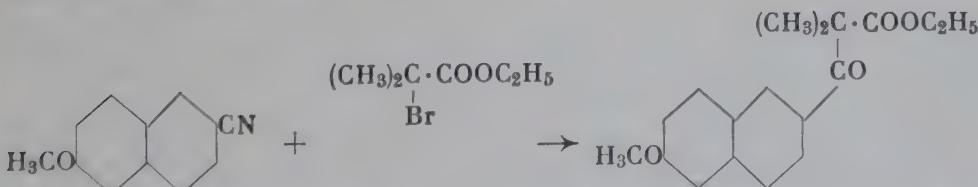
Zu Aethyl-Mg-bromid aus Aethylbromid u. Mg in Ae. eine Suspension von Triphenylpropionitril in trockenem Xylol gegeben, nach Abdestillieren des Ae. mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht, bei -5° vorsichtig mit NH<sub>4</sub>Cl-Eis hydrolysiert, ausgeäthert, die Ae.-Xylol-Lsg. bei 0° mit wasserfreiem NaSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert u. mit trockenem HCl gesättigt → Aethyl-β,β,β-triphenyläthylketiminhydrochlorid. A: 88%. (W. B. s. R. L. Garner u. L. Hellerman, Am. Soc. 68, 823 (1946). S. a. H. L. Lochte u. a., Am. Soc. 70, 2012 (1948).)

*Zink*

Zn

**β-Ketocarbonsäureester aus Nitrilen****Blaisesche Reaktion**

574.



2-Cyan-6-methoxynaphthalin u. α-Bromisobuttersäureäthylester in Bzl. in Ggw. von Zn → α-(6-Methoxynaphthoyl)-isobuttersäure-äthylester. A: 70%. (W. B. s. A. Horeau u. J. Jacques, C. r. 222, 1113 (1946); Bl. 1947, 58.)

Zinkchlorid

 $ZnCl_2$ 

Hoesch-Synthese von Ketonen

←

s. 1, 618; 2, 606/7

## Anlagerung an Schwefel und Kohlenstoff

CC ↓ SC

Natronlauge

 $NaOH$ 

Thiazin- aus Thiazolring

←

Thiazolring-Oeffnung

s. 2, 608

## Anlagerung an Kohlenstoff

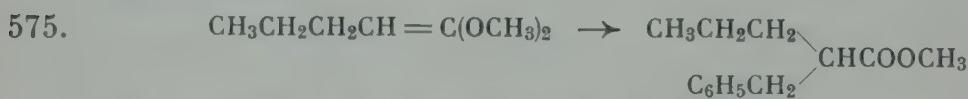
CC ↓ CC

Ohne Hilfsstoffe

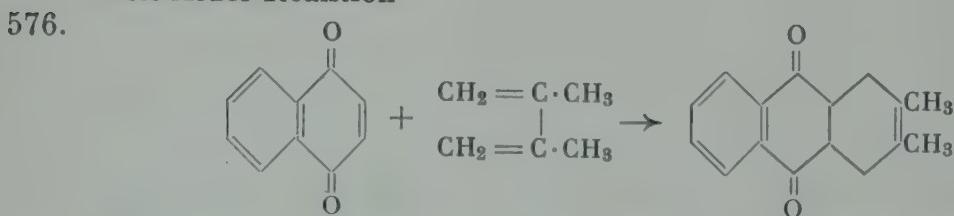
o. H.

Einführung der Carboxylgruppe  
in den Pyrazolring $H \rightarrow COOH$ 

s. 1, 530

 $\alpha$ -subst. Carbonsäureester aus  
Ketenacetalen $C:C(OR)_2 \rightarrow CRCOOR$ 

Eine Mischung von n-Propylketen-dimethylacetal (Darst. s. 747) u. Benzylbromid 5 Stdn. erhitzt, wobei bei 140° Badtemp. Methylbromid destilliert →  $\alpha$ -Benzylvaleriansäuremethylester. A: 83%. (W. B. s. S. M. McElvain, R. E. Kent u. C. L. Stevens, Am. Soc. 68, 1922 (1946).)

Dien-Synthese  
Diels-Alder-Reaktion

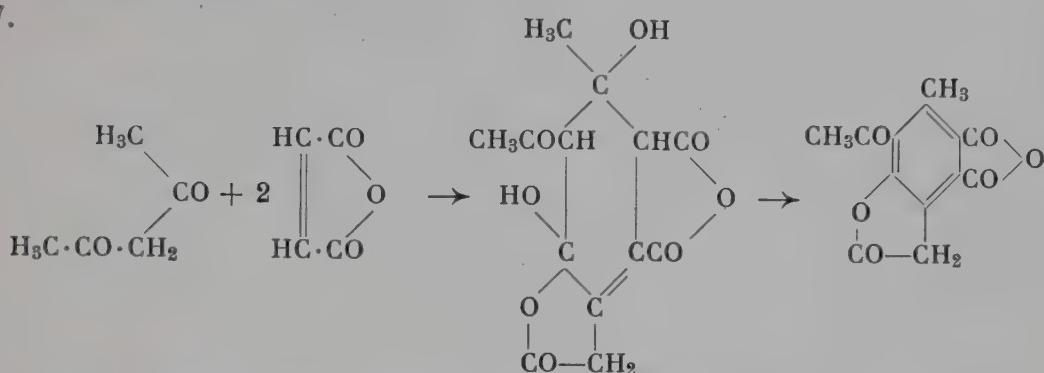
1,4-Naphthochinon u. 2,3-Dimethylbutadien-1,3 (Darst. s. 731) in Alk. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 2,3-Dimethyltetrahydroanthrachinon (Ausg. f. 705). A: 96%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 37 (1942).)

s. a. 1, 526/9; 2, 609/11

Synthese von  
Ring-di-carbonsäuren nach Alder-Rickert  
s. 3, 704

**Benzolring-Synthese**

577.

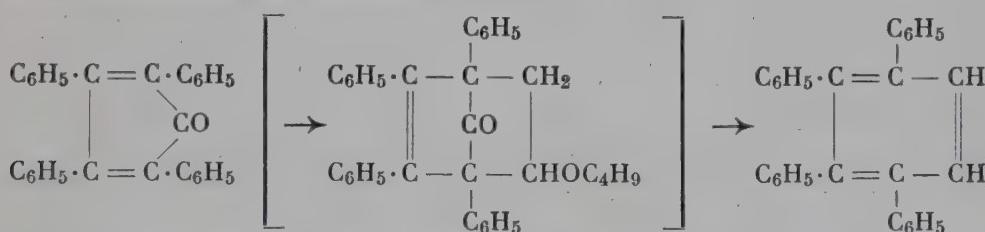


Acetylacetone u. Maleinsäureanhydrid 2 Wochen auf 75° erwärmt → Addukt (A: 60–70%), davon 20 g unterhalb 40° in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. nach 1/2 Stde. aufgearbeitet → 14,7 g 7-Acetyl-6-methylisocumaron-4,5-dicarbonsäureanhydrid. — Mit Acetessigester kann eine entsprechende Synthese durchgeführt werden. (E. Berner, Soc. 1946, 1052.)

**Ringerweiterung zu Benzolderivaten**

←

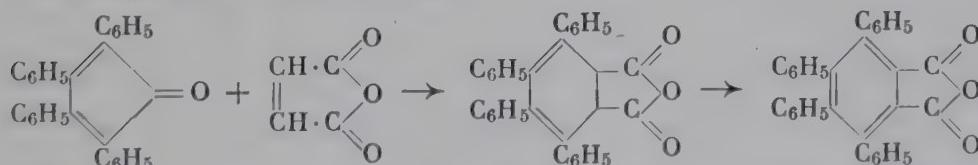
578.



Cyclone geben beim Erhitzen mit Vinyl-äthern oder -estern Benzolringe, während bei der Reaktion mit Allylderivaten die zuerst entstehende Endocarbonylbrücke beständig ist u. unter analogen Bedingungen nicht abgespalten wird. — B: Tetracyclon u. Vinylbutyläther in Bzl. 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 170—180° bis zur Farblosigkeit erhitzt → 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol. A: 73,3%. (W. B. s. V. S. Abramov, Bull. acad. sci. U.R.S.S., Classe sci. chim. 1945, 330; C. A. 40, 5024, 5.)

**mit separater Dehydrierung**

579.



Tetraphenylcyclopentadienon (Darst. s. 618) u. Maleinsäureanhydrid mit Brombenzol versetzt u. 3½ Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht → Tetraphenyldihydrophtalsäureanhydrid (A: fast 100%) mit einer Lsg. von Br<sub>2</sub> in Brombenzol versetzt, durch Schütteln gut gemischt u. nach Abklingen der ersten Reaktion 3

Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht → Tetraphenylphthalsäure-anhydrid. A: 87—89%. (O. Grummitt, Org. Synth. 23, 93 (1943).)

### Azulene aus Indanen

s. 2, 612

### Pyridinring

s. 1, 531

### Pyrazole

s. 3, 283

### Pyrazol-o-dialdehyde

s. 1, 532

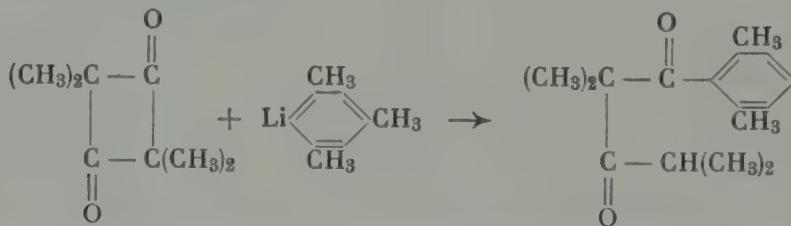
### Pyrazolenin-carbonsäuren

s. 1, 533

### Lithium

### Spaltung von $\beta$ -Diketonen

580.

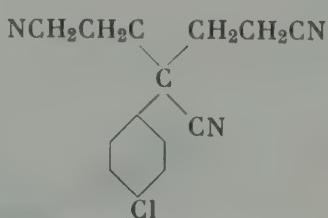


Tetramethyl-1,3-cyclobutandion wird ebenso wie offene  $\beta$ -Diketone durch Behandlung mit Organo-Mg- oder -Li-Verbindungen gespalten. — B: Tetramethyl-1,3-cyclobutandion mit Mesityl-Li aus Brommesytilen u. Li in Ae. über Nacht stehengelassen → Dimethyl-isobutyryl-mesityloyl-methan. A: 75%. (W. B. s. J. L. E. Erikson u. G. C. Kitchens, Am. Soc. 68, 492 (1946).)

### Alkalien

### Cyanäthylierung

581.



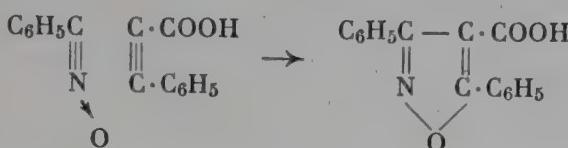
p-Chlorbenzylcyanid u. Acrylonitril in Ggw. von starken Alkalien →  $\gamma$ -p-Chlorphenyl- $\gamma$ -cyanopimelonitril. A: 80%. (W. B. s. M. Rubin u. H. Wishinsky, Am. Soc. 68, 828 (1946). Methode s. Bruson u. Riener, Am. Soc. 65, 23 (1943). Am. Soc. 65, 23 (1943); 70, 214 (1948).)

*Natronlauge*

NaOH

**Isoxazole**

582.



Phenylpropiolsäure u. Benzonitriloxyd (Darst. s. 411) in Alk. mit einigen Tropfen 20%ig. NaOH versetzt →  $\alpha,\gamma$ -Diphenyloxazol- $\beta$ -carbon-säure. A: 58%. (W. B., auch Synthesen mit Nitroisäuren, s. A. Quilico u. G. Speroni, G. 76, 148, 200 (1946).)

*Natrium/Alkohol*

NaOR

**Nitromethylverbindungen  
aus Aethylenderivaten**  
s. 1, 535
**Michael-Reaktion**

s. 2, 613

**Benzolring-Synthese**

s. 2, 648

 **$\alpha$ -Pyrone**

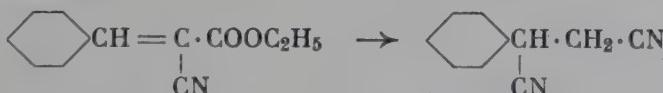
s. 2, 614

*Kaliumcyanid*

KCN

**Bernsteinsäurederivate aus  $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyan-carbonsäureestern**


583.



$\alpha$ -Cyanimtsäureäthylester u. KCN in 90%ig. Alk. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Phenylbernsteinsäurenitril. A: 64%. (D. T. Mowry, Am. Soc. 68, 2108 (1946); s. a. R. K. Ray u. B. K. Bhattacharyya, J. Indian Chem. Soc. 23, 469 (1946).)

**Kupfer**

Cu

**Cyclopropane aus Aethylenderivaten**

s. 2, 615

*Kupfer(I)-bromid/Magnesium*

CuBr/Mg

**Einführung von angularen** $\text{H} \rightarrow \text{CH}_3$ **Methylgruppen**

s. 1, 536

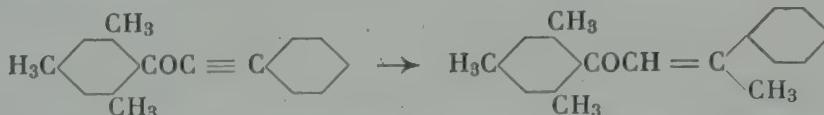


*Kupfer(I)-jodid/Magnesium**CuJ/Mg***β,β-Dialkylbuttersäuren aus  
Alkylidencyanessigestern****Die Reaktion von Grignard-Reagenzien mit  
hochaktiven Doppelbindungen**

s. 2, 616

*Magnesium**Mg***Homologe Aethylenderivate aus  
Acetylenderivaten** $C : C \rightarrow CH:CR$ 

584.



Mesitoylethylene u. Methyl-Mg-jodid, aus Mg u. Methyljodid, in Ae. 15 Min. unter Rückfluß gekocht → β-Methylbenzalacetomesitylen. A: 73%. (W. B. s. R. C. Fuson u. J. S. Meek, J. org. Chem. 10, 551 (1945).)

**Spaltung von β-Diketonen***C*

s. 3, 580

*Aluminiumoxyd-Siliciumdioxyd**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>***Kernalkylierung mit Aethylenderivaten** $H \rightarrow R$ 

585. Benzol u. Aethylen bei 430–500° u. 50–75 lb./sq. in ca. 1/2 Stde. über einen SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator geleitet → Aethylbenzol. Umsatz: ca. 20%. A: ca. 80%. (W. B. s. A. A. O'Kelly, J. Kellett u. J. Plucker, Ind. Eng. Chem. 39, 154 (1947).)

*Aluminiumchlorid**AlCl<sub>3</sub>***Anlagerung von Halogeniden an die  
Kohlenstoff-Doppelbindung** $C:C \rightarrow CHalCR$ 

586.



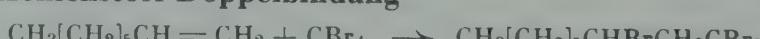
tert.-Butylchlorid u. cis-Dichloräthylen mit AlCl<sub>3</sub> bei –15° bis 10° innerhalb 20 Min. umgesetzt → 1,1,2-Trichlor-3,3-dimethylbutan. A: 75%. (W. B. s. L. Schmerling, Am. Soc. 68, 1655, 1650 (1946).)

**β-Halogenketone aus Aethylenderivaten** $C:C \rightarrow CHalC(COR)$ 

s. 2, 617. s. a. E. R. H. Jones u. a., Soc. 1948, 278

*Acylperoxyde**(RCOO)<sub>2</sub>***Anlagerung von Halogeniden  
an die Kohlenstoff-Doppelbindung** $C:C \rightarrow CHalCR$ 

587.



$\text{CBr}_4$  u.  $\text{CHBr}_3$  können sich in Ggw. von Diacylperoxyden oder unter Belichtung an Olefine anlagern. — B: 1-Octen u.  $\text{CBr}_4$  7 Stdn. unter Belichtung auf  $75^\circ$  erwärmt  $\rightarrow$  1,1,1,3-Tetrabrom-n-nonan. A: 88%. (W. B. s. M. Kharasch, E. V. Jensen u. W. H. Urry, Am. Soc. 68, 154 (1946).)

### Nickelcarbonyl

$\text{Ni}(\text{CO})_4$

### Acrylsäurederivate

←

588.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  tropfenweise zu einer Mischung von Aethylalkohol u. konz.  $\text{HCl}$ , die mit Acetylen gesättigt war, gegeben  $\rightarrow$  Acrylsäureäthylester. A: fast quantitativ. Weitere Ester können mit anderen Alkoholen erhalten werden, Acrylsäureamide mit Aminen u. Acrylsäure selbst mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Alle Reaktionen verlaufen praktisch quantitativ. Ni-Carbonyl kann durch Co-Carbonyl ersetzt werden. (Reppe, Modern Plastics, 23, Nr. 3. 162, 210 (1945); C. A. 40, 1449, 4.)

## Umlagerung

### Typus Wasserstoff/Kohlenstoff

CC  $\cap$  HC

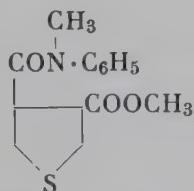
#### Natrium/Alkohol

NaOR

#### cis-trans-Umlagerung

←

589.



Eine Lsg. von cis-4-(N-Methylcarbanilido)-3-carbomethoxythiophan in einer Lsg. von Na in Methanol  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  trans-4-(N-Methylcarbanilido)-3-carbomethoxythiophan. A: 92%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 174 (1947). W. B., auch trans-cis-Umlagerung, s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.) Umlagerung mit methanol. KOH s. W. E. Bachmann u. L. B. Scott, Am. Soc. 70, 1462 (1948).)

#### Epimerisierung von Steroiden

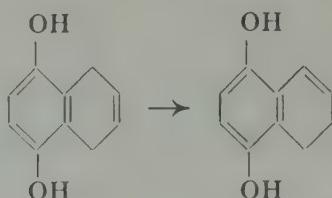
s. 2, 618

#### Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung

←

#### Umlagerung zu konjugierten Doppelbindungen

590.



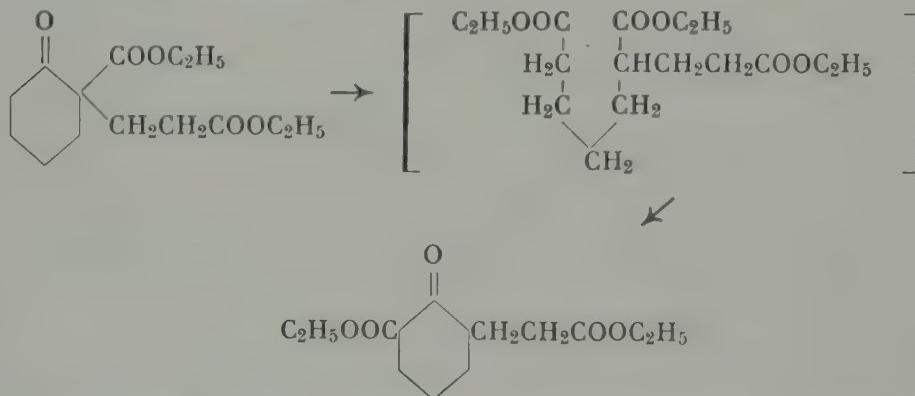
1,4-Dihydro- $\alpha$ -naphthoquinone-dimethyläther mit Na-Methylat in Methanol 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 130° erhitzt → 1,2-Dihydro- $\alpha$ -naphthoquinone-dimethyläther. A: quantitativ. (A. P. Terentjev u. P. P. Schavalova, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 15, 142 (1945); C. A. 40, 1821, 9.)

### gleichzeitige Alkylierung

s. 3, 675

### Stellungswechsel von Substituenten cyclischer Verbindungen

591.



Eine Mischung von 2-Carbäthoxy-cyclohexanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester u. alkohol. Na-Aethylat 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 6-Carbäthoxy-cyclohexanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester. A: 70 %. (H. T. Openshaw u. R. Robinson, Soc. 1937, 941. W. B., auch Isolierung des Zwischenprodukts, s. Soc. 1946, 910, 912.)

### Natriumacetat

$Na(CH_3COO)$

### Epimerisierung von Steroiden

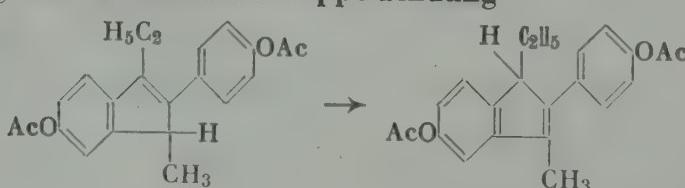
s. 1, 233

### Pyridin

$C_5H_5N$

### Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung

592.



1-Methyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-äthyl-6-acetoxy-inden in Pyridin 4½ Std. auf dem Wasserbad erwärmt → 1-Aethyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-methyl-5-acetoxy-inden. A: 74%. Die Verschiebung der Doppelbindung ist reversibel. (W. B. s. E. Adler u. B. Hägglund, Ark. Kemi, 19 A. Nr. 23 (1945).)

*Bariumhydroxyd*

$Ba(OH)_2$

**Epimerisierung von Kohlehydraten**

s. 2, 837

←

*Zinkchlorid*

$ZnCl_2$

s. 2, 838

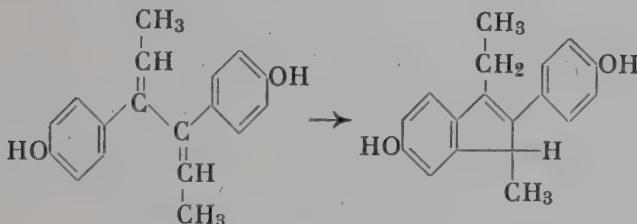
*Borfluorid*

$BF_3$

**Indene**

○

593.



In eine Lsg. von 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexadien-2,4 in Chlf. unter Kühlung mit Eiswasser 12 Min. bis zur Sättigung  $BF_3$  eingeleitet u. noch 18 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen → 1-Methyl-2-(p-oxyphenyl)-3-äthyl-6-oxyinden. Roh-A: 92%. (W. B. s. E. Adler u. B. Hägglund, Ark. Kemi, 19 A. Nr. 23 (1945).)

*Aluminium-chrom-oxyd-Katalysator*

$Cr_2O_3, Al_2O_3$

**Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

←

**Umlagerung zu konjugierten  
Doppelbindungen**

s. 2, 619

*Nickel*

*Ni*

s. 2, 620

*Palladium*

*Pd*

**Umlagerung zum ar. System**

s. 2, 801

**Typus Sauerstoff/Kohlenstoff**CC  $\cap$  OC*Ohne Hilfsstoffe*

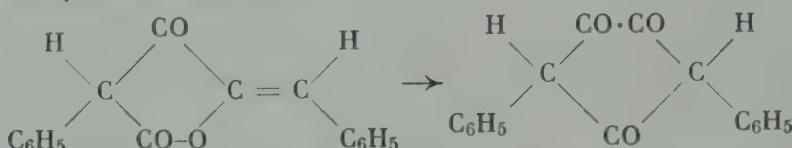
o. H.

**Claisen-Umlagerung****o-Allylbenzole aus Allyläthern**ArCH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>

s. 2, 621

**1,2,4-Cyclopentantrione  
aus  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -enol-lactonen**

594.



iso-Oxalyl-dibenzyl-keton im CO<sub>2</sub>-Strom bei 40 mm u. 271° sublimiert  
 → Oxalyl-dibenzyl-keton. A: ausgezeichnet. — Die Umlagerung ist  
 reversibel. (A. Schönberg u. Aly Sina, Soc. 1946, 601.)

**Kalilauge**

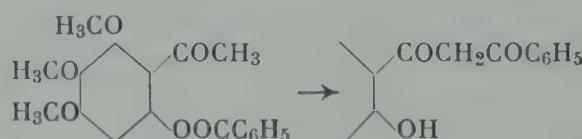
KOH

**Benzilsäuren aus Benzoinen über Benzile**(Ar)<sub>2</sub>C(OH)COOH

s. 2, 622

**Natriumamid**NaNH<sub>2</sub> **$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diketone aus  $\alpha$ -Acoxyketonen**

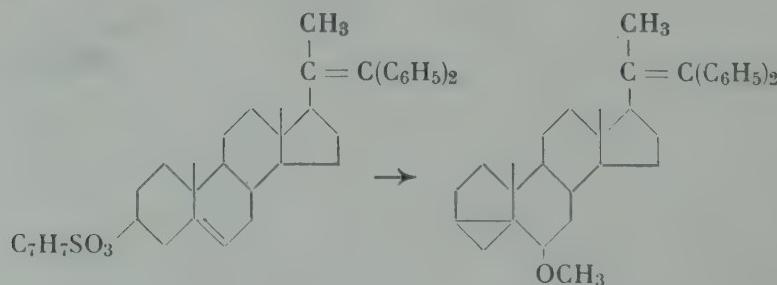
595.



2 g 2-Benzoxy-4,5,6-trimethoxyacetophenon mit NaNH<sub>2</sub> in Toluol 4 Std. auf 100° erhitzt → 1,2 g 1-Phenyl-3-(2-oxy-4,5,6-trimethoxyphenyl)-1,3-propandion. (W. B. s. V. D. Nageswara Sastry u. T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. 23 A, 262 (1946); C. A. 41, 449a.)

**Kaliumacetat**K(CH<sub>3</sub>COO)**i-Aether aus Tosylaten bei gleichzeitiger  
Umlagerung**

596.



3-p-Toluolsulfonyl-22,22-diphenyl-bisnor-5,20-choladien mit geschmolzenem K-Acetat in trockenem Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1,1-Diphenyl-2-methyl-2-(6-methoxy-äthio-i-cholenyl)-äthylen. A: 83%. — Diese Umlagerung, die wieder rückgängig zu machen ist, kann zum Schutz der 3-Oxy-Gruppe u. der 5,6-Doppelbindung, in Fällen, wo diese nicht selektiv bromiert werden kann, dienen. (W. B. s. B. Riegel u. E. W. Meyer, Am. Soc. 68, 1097 (1946).)

*Aluminiumchlorid* $AlCl_3$ **Phenolketone aus Phenolestern****Friessche Verschiebung**

s. 1, 537/8; 2, 623

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Umlagerung zu konjugierten****Mehrfachbindungen**

s. 2, 624/5

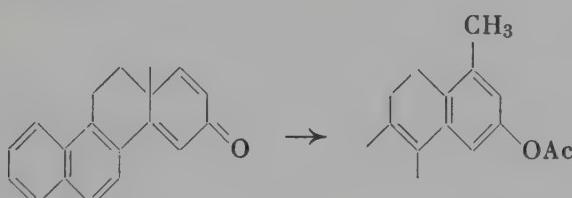
**Allylumlagerung**

s. 2, 626

**Dienon-Phenol-Umlagerung**

↑

597.



Zu einer Lsg. von 3-Keto-12a-methyl-3,11,12,12a-tetrahydrochrys en in Acetanhydrid eine kalte Lsg. von konz.  $H_2SO_4$  in Acetanhydrid gegeben u. 4 1/2 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  3-Acetoxy-1-methyl-11,12-dihydrochrys en. A: 88%. — Ueberschreitet die  $H_2SO_4$ -Menge einen bestimmten Betrag, dann sinkt die Ausbeute. (A. L. Wilds u. C. Djerassi, Am. Soc. 68, 1715 (1946); w. B. s. 68, 1712; R.T. Arnold, J. S. Buckley, jr. u. J. Richter, Am. Soc. 69, 2322 (1947).)

**Typus Stickstoff/Kohlenstoff**CC  $\cap$  NC*Salzsäure* $HCl$ **Benzidin-Umlagerung**

s. 2, 627

↑

**Typus Halogen/Kohlenstoff**CC  $\cap$  HalC*Magnesium*

Mg

**Stellungswechsel von Substituenten**

ar. Kerne

s. 2, 628

←

**Typus Kohlenstoff/Kohlenstoff**CC  $\cap$  CC*Kalilauge*

KOH

**Ringerweiterung bei Heterocyclen**

Dibenzo-monothianaphthyron

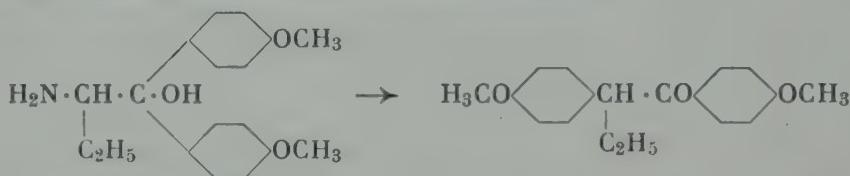
←

s. 2, 629

*Natriumnitrit*NaNO<sub>2</sub>**Desoxybenzoine aus  $\alpha$ -Amino-tert.-alkoholen**

←

598.



$\beta$ -Amino- $\alpha,\alpha$ -dianisyl-n-butanol (Darst. s. 564) in 25% ig. Essigsäure bei 0° unter Rühren mit einer wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. 4 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen →  $\alpha$ -Aethyldesoxyanisoin. A : 90%. (A. E. W. Smith, Soc. 1946, 572.)

**Ringerweiterung bei Isocyclen**

←

s. 1, 539—41

*Platin-Kohle*

Pt-C

s. 1, 732

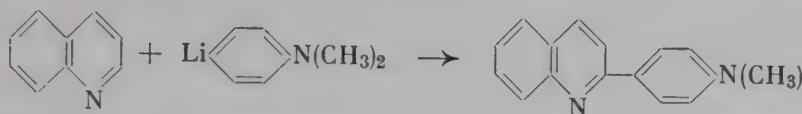
**Austausch****Wasserstoff**CC  $\uparrow\downarrow$  H*Lithium*

Li

**2-Arylchinoline aus Chinolinen**

H → Ar

599.



Eine äther. Lsg. von Chinolinen wird bei 0° unter N<sub>2</sub> allmählich innerhalb 5—10 Min. zu einem kleinen Ueberschuß von p-Dimethylaminophenyl-Li in Ae. gegeben u. weitere 15—40 Min. gerührt → 2-p-Dimethylaminophenyl-chinoline. A: 50—65%. (B. s. H. Gilman, J. L. Towle u. S. M. Spatz, Am. Soc. 68, 2017.)

*Kaliumcyanid*

KCN

**Einführung der Nitrilgruppe in ar. Kerne,  
gleichzeitig Austausch von Nitrogruppen  
gegen Methoxyl**



600.



m-Dinitrobenzol mit KCN in Methanol-W. 2 Stdn. bei 40° gerührt u. hierauf 2—3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → 2-Nitro-6-methoxybenzonitril (Ausg. f. 179). A: 22—23%. (A. Russell u. W. G. Tebbens, Org. Synth. 22, 35 (1942).)

*Aluminiumchlorid*AlCl<sub>3</sub>

**Oxydативный Ringschluß bei Friedel-Crafts-Reaktionen**



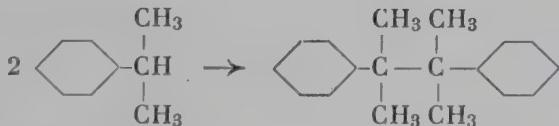
s. 2, 749

*Acylperoxyde*(RCOO)<sub>2</sub>

**Oxydative Dimerisierung**

2 R → R·R

601.



Mit Hilfe von Peroxyden, besonders Diacetylperoxyd, können Dimerisierungen durchgeführt werden, wobei 2 aktivierte H-Atome aus dem monomeren Molekül austreten. B: Diacetylperoxyd u. Chloressigsäure in der Hitze → Dichlorbernsteinsäure. — Entsprechend: Diacetylperoxyd u. Isopropylbenzol → 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan. (W. B. s. M. S. Kharasch u. a., J. org. Chem. 10, 386—406.)

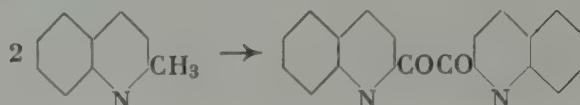
*p-Nitrosodimethylanilin*

s. 2, 630

*Wasserstoffperoxyd*  
s. 2, 631

 $H_2O_2$ *Selendioxyd* $SeO_2$  **$\alpha$ -Diketone**

602.



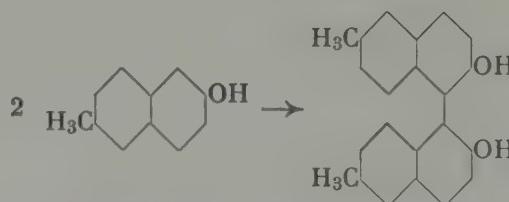
Chinaldin in Dioxan innerhalb 15 Min. unter Erwärmen auf dem Dampfbad zu altem  $SeO_2$ , in Dioxan-W. gegeben u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → Chinaldil. A: 91%. (F. Linsker u. R. L. Evans, Am. Soc. 68, 947 (1946); vgl. Synth. Meth. 1, 163.)

*Chlorschwefel* $S_2Cl_2$ 

s. 2, 632

*Eisen(III)-verbindungen* $Fe^{+++}$ **Diaryle**

603.

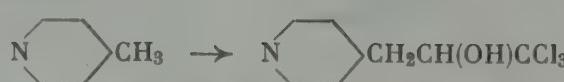


Zu einer Lsg. von 6-Methyl-2-naphthol in Na-Carbonat in der Siedehitze eine Lsg. von  $FeCl_3$  in HCl unter Rühren in kleinen Portionen gegeben u. hierauf  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stdn. gekocht → 6,6'-Dimethyl-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl. A: 75%. (R. Royer, Ann. chim. [12] 1, 429 (1946).)

s. a. 2, 633

**Sauerstoff↑****CC↑O***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Chloralkondensation**

604.



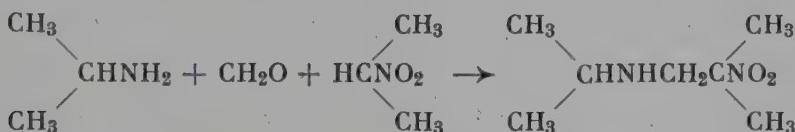
Zu einer Mischung von  $\gamma$ -Picolin, Entfärbungskohle „Nuchar“ u. „Filter-Cel“ (zur besseren Aufarbeitung) unter kräftigem Rühren langsam Chloral gegeben, 4 Tage auf  $40^\circ$  und 1 Tag auf  $70^\circ$  erwärmt → 1-(4-

Pyridyl)-2-oxy-3,3,3-trichlorpropan (Ausg. f. 723). A: 65–70 %. (M. Kleiman u. S. Weinhouse, J. org. Chem. 10, 562 (1945).)

**Mannich-Reaktionen mit Formaldehyd**  
**Aminomethylierung**  
**Nitramine**



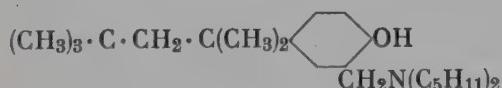
605.



Prim. u. sek. Amine geben mit Nitroparaffinen u. Formaldehyd Nitramine. Ar. Amine reagieren teilweise u. nur in Ggw. eines starken basischen Katalysators, wie z. B. Triton B. — B: Isopropylamin unter Rühren unterhalb 25° langsam mit 36 %ig. wss. Formaldehyd versetzt, 2-Nitropropan auf einmal zugegeben, 30 Min. ohne Kühlung weitergerührt,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, bis zur Lsg. weitergerührt, die nichtwäßrige Schicht abgetrennt u. noch 5 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  N-(2-Nitroisobutyl)-iso-propylamin. A. 76 %. (W. B. s. M. Senkus, Am. Soc. 68, 10 (1946); H. G. Johnson, Am. Soc. 68, 12, 14 (1946).)

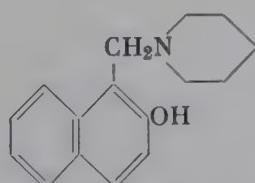
**$\alpha$ -subst. Acrylsäuren aus subst.  
Malonsäuren**  
s. 1, 767

606.



Phenole mit wenigstens einer freien o- oder p-Stellung werden mit 37 %ig. Formaldehyd oder Paraformaldehyd u. aliphat. Aminen in Alk. 1 Stde. stehengelassen u. hierauf 2 Std. unter Rückfluß gekocht. — B: 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol  $\rightarrow$   $\alpha$ -Di-n-amylamino-4-(tetramethylbutyl)-o-cresol. A: 81 %. (Viele w. B. s. J. H. Burckhalter u. a., Am. Soc. 68, 1894 (1946). S. a. 70, 1363 (1948).)

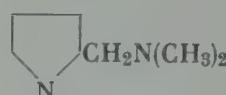
607.



Piperidin u. Formalin mit  $\beta$ -Naphthol in 95 %ig. Alk. bei 5° unter Rühren versetzt  $\rightarrow$  1-Piperidinomethyl-2-naphthol. A: 82 %. (W. B. s. R. L. Shriner, G. F. Grillot u. W. O. Teeters, Am. Soc. 68, 946 (1946).)

**bei N-Heterocyclen**

608.



Dimethylamin-hydrochlorid in 40%ig. Formalin unter Röhren innerhalb 30—60 Min. so zu Pyrrol gegeben, daß die Temp. nicht über 60° steigt, 1½ Stdn. weitergerührt u. über Nacht stehengelassen → 2-Dimethylaminomethylpyrrol. ·A: 77%. — Auch prim. Amine können mit Pyrrol nach diesem Verfahren, bei dem es im Ueberschuß zur Reaktion gebracht wird, umgesetzt werden. (W. Herz, K. Dittmer u. S. J. Cristol, Am. Soc. 69, 1698 (1947).) — Bei Ringen mit 2 u. mehr N-Atomen, wie z. B. Pyrazol, Benzimidazol, tritt Substitution am Stickstoff ein. (G. B. Bachman u. L. V. Heisey, Am. Soc. 68, 2496 (1946).)

**Anilinovinyl-pyridiniumsalze**

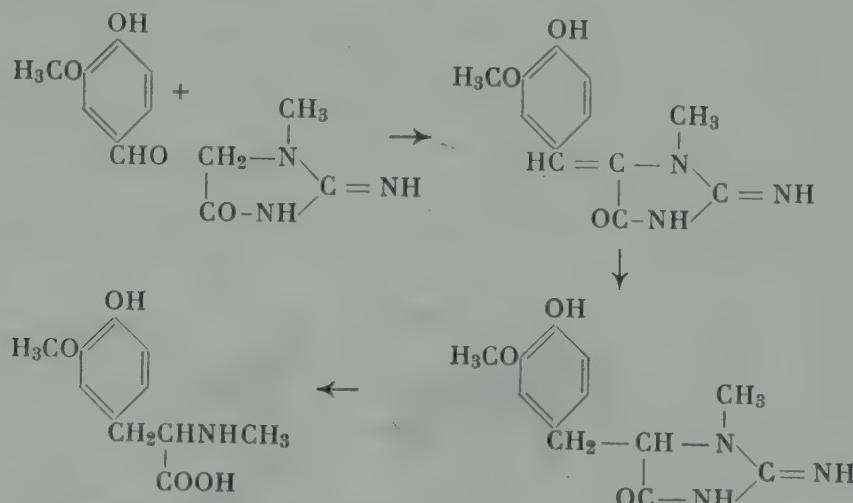
s. 2, 634

 **$\alpha$ -Aminonitrile aus Aldehyden****Aufbau um 1 C-Atom**

609. In eine Mischung von 100 g l-Arabinose u. abs. Alk. bei Wasserbadtemp. wasserfreies Methylamin geleitet, auf Zimmertemp. abgekühlt u. wasserfreie HCN zugegeben → 65 g N-Methyl-l-glucosaminsäure-nitril. (M. L. Wolfrom, A. Thompson u. I. R. Hooper, Am. Soc. 68, 2343 (1946).)

 **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Aldehyden****Aufbau um 2 C-Atome**

610.



Eine gute Mischung von Creatinin u. Vanillin unter Umschwenken im Oelbad 15—20 Min. auf ca. 155° erhitzt → 5-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-creatinin (Roh-A: 95%) in W. suspendiert u. unter Umschwenken innerhalb 30 Min. portionsweise mit 3%ig. Na,Hg versetzt und

nach weiteren 15—30 Min. aufgearbeitet → 5-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-creatinin (Roh-A: 72—74%) mit einer wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. 12 Std. unter Rückfluß gekocht → N-Methyl (3-methoxy-4-oxybenzyl)-alanin (Roh-A: 74%) (Ausg. f. 11). (V. Deulofeu u. T. J. Guerero, Org. Synth. 22, 89 (1942).)

### Cumarin-Synthese

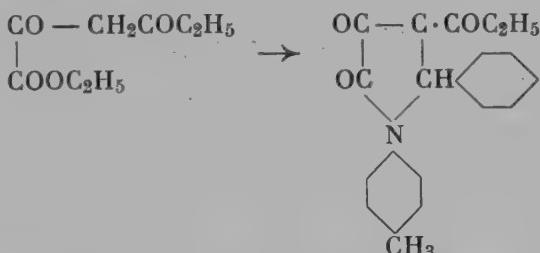
s. 2, 635

### Xanthene

s. 2, 636

### 4,5-Diketopyrrolidine

611.



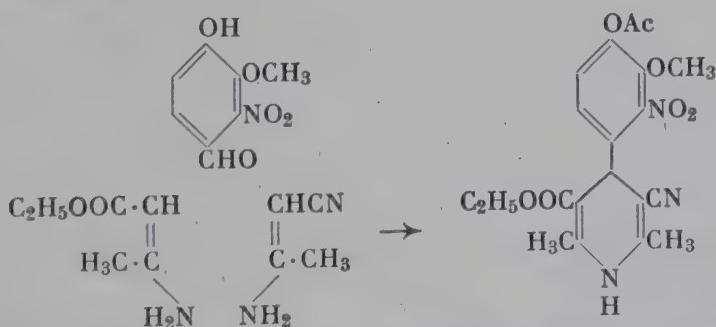
0,5 g p-Toluidin in Bzl. mit Propionyl-brenztraubensäureäthylester u. Benzaldehyd versetzt u. nach 2 Tagen aufgearbeitet → 1,3 g 1-p-Tolyl-2-phenyl-3-propionyl-4,5-diketopyrrolidin. (W. B. s. H. Keskin, Rev. faculté sci. univ. Istanbul 11 A, Nr. 1/2. 1 (1946); C. A. 40, 5427, 3.)

### Piperidinring-Synthese

s. 2, 637

### Pyridinring-Synthese

612.



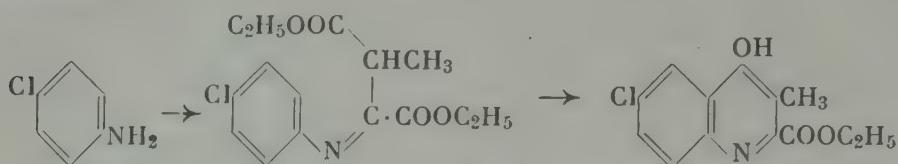
2-Nitrovanillin,  $\beta$ -Aminocrotononitril,  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester u. abs. Alk. 74 Std. unter Rückfluß gekocht u. als Acetoxyderivat isoliert → 3-Cyan-4-(2'-nitro-4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-5-carbonsäureäthylester. A: 68%. (W. B. s. V. A. Petrow, Soc. 1946, 884.)

### Hantzsch Pyridinring-Synthese

s. 1, 542

**Chinoline**

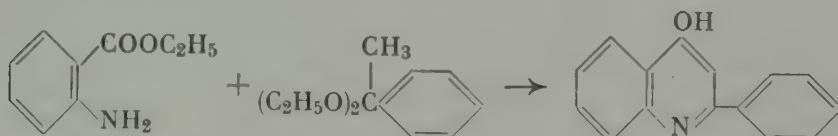
613.



Ar. Amine u. Aethoxalylpropionsäureäthylester ohne Lösungsmittel oder in Methylenchlorid oder Essigsäure 24—48 Stdn. auf 40—45° erhitzt, die so erhaltenen Kondensationsprodukte bei 250—255° unter kräftigem Rühren zu reinem Mineralöl gegeben u. nach 5—10 Min. aufgearbeitet, geben 3-Methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureester in Ausbeuten von 77—97%. — B: p-Chloranilin → 6-Chlor-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester. (Ausz. f. HO ↑ C.) A: 95%. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J. Holland, Am. Soc. 68, 129, 132, 380 (1946). 1,2,3,4-Tetrahydroacridone s. L. J. Sargent u. L. Small, J. org. Chem. 12, 567 (1947). J. M. Stephen, I. M. Toukin u. J. Walker, Soc. 1947, 1034. Methode s. Conrad u. Limpach, B. 20, 944 (1887); Limpach, B. 64, 969 (1931).)

**2-Aryl-4-oxychinoline**

614.



2-Aryl-4-oxychinoline können mit befriedigenden Ausbeuten durch Erhitzen von Anthranilsäuren oder -estern mit dem Acetal von Acylophenonen dargestellt werden. — B: Anthranilsäureäthylester u. Acetophenon-diäthylacetal unter Durchleiten von O<sub>2</sub>-freiem Stickstoff in Diphenyläther 30 Min. auf 120°, hierauf 30 Min. auf 200° erhitzt u. schließlich ohne Durchleiten von N<sub>2</sub> 10 Stdn. gekocht → 4-Oxy-2-phenylchinolin. A: 84%. (W. B. s. R. C. Fuson u. D. M. Burness, Am. Soc. 68, 1270 (1946).)

**Acridinring-Synthese nach Ullmann-Fettvadjian**  
s. 2, 638**Acridonringschluß**  
s. 2, 639**Naphthyridine**  
s. 1, 543**Lithium****Ketone aus Kohlenwasserstoffen**  
s. 2, 640

Li

CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>COR

*Natrium*

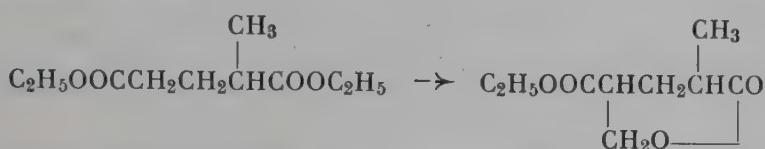
Na

**Formylierung** **$\alpha$ -Oxymethylenketone aus Ketonen**

s. 2, 725a

**Carbalkoxylactone**

615.



$\alpha$ -Methylglutarsäurediäthylester mit Na in Xylol behandelt, hierauf mit Na-Formiat, mit Eis zersetzt, ausgeäthert, mit Al,Hg reduziert u. im Vakuum destilliert  $\rightarrow$   $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -valerolacton- $\gamma$ -carbonsäureäthylester. A: 60 %. (R. S. Livschits, N. A. Preobrazhenskii u. M. S. Bardinskaya, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 15, 836 (1945); C. A: 41, 709h.)

 **$\beta$ -Aldehydo-carbonsäuren****Decarboxylierung**

s. 2, 641

 **$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureester**

s. 1, 544

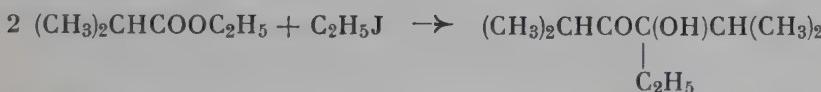
**Acyloine aus Carbonsäureestern**

←

s. 1, 545

**Alkylacyloine**

616.



Na in trockenem Xylol gut pulverisiert, das Xylol dekantiert, mit Ae. gewaschen, das Na in abs. Ae. suspendiert, auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzt, Isobuttersäureäthylester unter Röhren innerhalb 6—8 Stdn. zugegeben, weitere 12—14 Stdn. unter Röhren erhitzt, auf einmal mit Aethyljodid versetzt u. unter Röhren u. Rückfluß 24 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  2,5-Dimethyl-4-äthyl-4-oxy-3-hexanon. A: 83,7 %. (W. B. s. J. C. Speck, jr. u. R. W. Bost, J. org. Chem. 11, 788 (1946).)

**Chromone**

○

s. 1, 546

**Allgemeine Chromonsynthese**

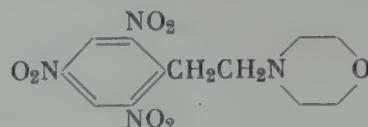
s. 2, 642

**Natronlauge**

NaOH

**Mannich-Reaktion****Aminomethylierung**

617.



Eine Lsg. von 2,4,6-Trinitrotoluol in Dioxan unter Röhren bei 5—10° nacheinander mit Morpholin, 2%ig. NaOH u. 37%ig. wss. Formaldehyd versetzt, noch 1 Stde. bei 5—10° belassen u. schließlich 1 Stde. auf 40—50° erwärmt → 2,4,6-Trinitrophenyläthyl-N-morpholin. A: 95%. (H. A. Bruson u. G. B. Butler, Am. Soc. 68, 2348 (1946).)

***α,β*-Aethylenaldehyde aus Aldehyden**  
s. 1, 548

CHO → CH:CHCHO

***α,β*-Aethylenketone aus Aldehyden**  
s. 1, 549

CHO → CH:CHCOR

**Chalkone**  
s. 1, 550/1

**Ringschluß der  $\gamma$ -Diketone**  
s. 1, 554

○

*Kalilauge*

KOH

**Austausch von Wasserstoff gegen Methyl**  
s. 1, 547

H → CH<sub>3</sub>

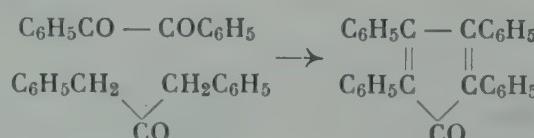
**C-Isopropylidenverbindungen**  
s. 2, 644

←

**Cyclopentadienone**

○

618.



Benzil u. Dibenzylketon in Alk. bis nahe an den Sdp. erhitzt, eine Lsg. von KOH in Alk. langsam in 2 Portionen zugegeben u. nach Aufhören des Schäumens 15 Min. unter Rückfluß gekocht → Tetraphenylcyclopentadienon (Ausg. f. 579). A: 91—96%. J. R. Johnson u. O. Grummitt, Org. Synth. 23, 92 (1943).)

**Flavanone über Chalkone**  
s. 1, 552/3

**Chinolinring-Synthese**  
s. 2, 651

*Alkoholate*

**$\alpha$ -Cyancarbonsäureester aus Nitrilen**  
s. 1, 563



**Alkylierung von monosubst. Malonsäure-estern**  
s. 1, 564

*Natriumalkoholat**NaOR*

**3-Alkylindole aus Indolen**  
s. 1, 565



**$\alpha$ -Oxymethylenketone aus Ketonen**  
s. 2, 643



**$\alpha,\beta$ -Aethylenketone aus Aldehyden**



619.



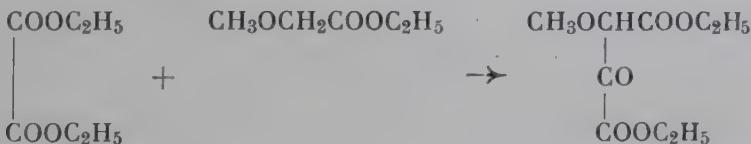
Citral u. Aceton auf mindestens  $-5^\circ$  gekühlt, unter kräftigem Röhren tropfenweise mit einer kalten Lsg. von Na in abs. Alk. gerade so schnell versetzt, daß die Temp. nicht über  $-5^\circ$  steigt, 3—4 Min. weitergerührt, nach Zusatz einer wss. Weinsäure-Lsg. sofort überschüssiges Aceton mit Wasserdampf entfernt u. über die Bisulfit-Additionsverbindung aufgearbeitet  $\rightarrow$  Pseudojonon. A: 45—49%. (A. Russell u. R. L. Kenyon, Org. Synth. 23, 78 (1943).)

 **$\beta$ -Diketone**

s. 1, 556

**Oxalester-Synthese**

620.



Zu einer Auflösung von Na in Alk.-Ae. Diäthyloxalat langsam unter Röhren zugegeben, hierauf tropfenweise ebenfalls unter Röhren Methoxyessigsäure-äthylester u. ohne Röhren 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  Methoxyäthoxalylessigsäure-äthylester. A: 85%. (D. S. Breslow u. a., Am. Soc. 68, 1232 (1946).)

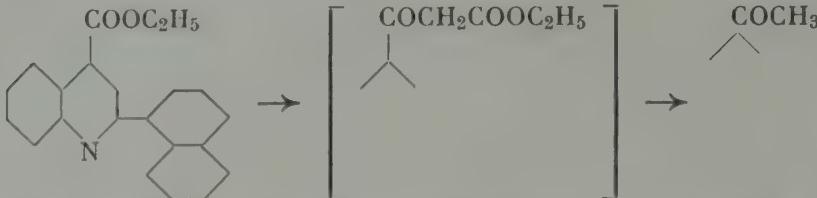
s. a. 1, 784

 **$\alpha$ -Cyanketone aus Nitrilen**

s. 2, 645

**$\beta$ -Ketocarbonsäureester**COCH<sub>2</sub>COOR**Ketone aus Carbonsäureestern  
über  $\beta$ -Ketocarbonsäureester**

621.



2- $\alpha$ -Naphtyl-cinchoninsäure-äthylester mit der doppelten molaren Menge Essigsäureäthylester u. der 1½fachen molaren Menge Na-Aethylat in Bzl. 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Eis u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, vorsichtig zum Sieden erhitzt, das Bzl. abdestilliert u. noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 2- $\alpha$ -Naphtyl-4-acetochinolin. A: 87%. (W. B. s. S. Winstein u. a., Am. Soc. 68, 1831 (1946) u. weitere Arbeiten des OSRD.)

**Thiophansynthese**

s. 1, 558/9

○

 **$\alpha,\gamma$ -Diketocarbonsäureester**

s. 1, 560

**Benzolring-Synthese**

s. 2, 648

**Chinolinring-Synthese**

s. 2, 649/50

**Kaliumalkoholat**

KOR

**Formylierung**CH<sub>2</sub> → C:CHOH

s. 3, 245

**Oxalestersynthesen**

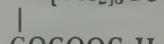
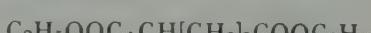
H → COCOOH

 **$\alpha$ -Ketocarbonsäuren**

s. 1, 557, 562; 2, 646, 689, 827

 **$\alpha,\beta$ -Ketodicarbonsäureester**

622.



K mit abs. Alk. in abs. Ae. 20 Stdn. gekocht, unter Kühlung trockenen Oxalsäurediäthylester, hierauf Adipinsäurediäthylester zugeropft u. 1 Stde. gekocht → Oxal-adipinester. A: 73%. — Die Anwendung von K-Aethylat an Stelle von Na-Aethylat verbesserte die Ausbeute. (M. W. Goldberg, F. Hunziker, J. R. Billeter u. H. R. Rosenberg, Helv. 30, 200 (1947).)

**Indolsynthese**

s. 1, 562

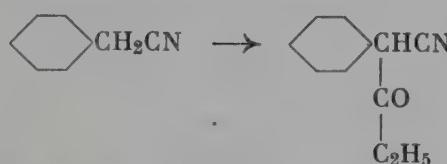
**Stobbe-Kondensation**

s. 2, 647; s. a. B. Riegel und J. G. Burr jr., Am. Soc. 70, 1070 (1948)

*Natriumamid**NaNH<sub>2</sub>* **$\alpha$ -Cyanketone u.  $\alpha$ -Cyan carbonsäureester aus Nitrilen**

←

623.



Phenylacetonitril mit  $\text{NaNH}_2$  in Ae.  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, Propionsäureäthylester in Ae. zugegeben u. unter Röhren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht →  $\alpha$ -Propionylphenylacetonitril. A: 60%. — Entsprechend: Phenylacetonitril →  $\alpha$ -Cyanphenylessigsäureäthylester. A: 69%. (W. B. s. R. Levine u. C. R. Hauser, Am. Soc. 68, 760 (1946).)

 **$\alpha$ -Cyanketone**

s. a. 2, 652

 **$\beta$ -Ketocarbonsäureester aus Ketonen**

H → COOR

624.

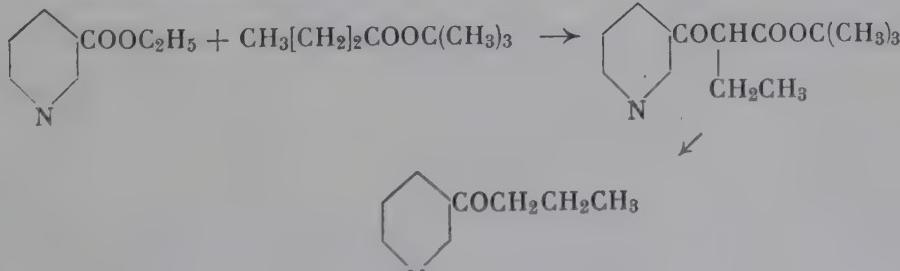


Methyl-n-hexylketon in abs. Ae. innerhalb 5 Min. zu  $\text{NaNH}_2$ , aus Na in fl.  $\text{NH}_3$  in Ggw. von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , gegeben,  $\text{NH}_3$  auf dem Wasserbad so schnell als möglich innerhalb 15—20 Min. entfernt, Ae. zugegeben, hierauf, wenn der Ae. siedet, Diäthylcarbonat u. unter Röhren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht → n-Heptanoyl-essigsäureäthylester. A: 52%. — Anstatt mit Diäthylcarbonat kann die Synthese auch mit festem  $\text{CO}_2$  bei anschließender Veresterung durchgeführt werden. (W. B. s. R. Levine u. C. R. Hauser, Am. Soc. 66, 1768 (1944); s. a. G. W. Anderson u. a., Am. Soc. 67, 2197 (1945), wo weitere 5 Methoden zur Darst. von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern angegeben sind.)

**Ketone aus Carbonsäureestern über** **$\beta$ -Ketocarbonsäureester**

←

625.



n-Buttersäure-tert.-butylester im gleichen Volumen trockenen Ae. zu NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> gegeben, Nicotinsäureäthylester, ebenfalls in trockenem Ae. zugefügt, NH<sub>3</sub> durch Ae. ersetzt u. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → α-Nicotinoyl-n-buttersäure-tert.-butylester (A: 58%) mit Essigsäure-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht → β-Pyridyl-n-propylketon (A: 48%). (W. B. s. J. C. Shivers, M. L. Dillon u. C. R. Hauser, Am. Soc. 69, 119 (1947).) s. a. 3, 373

### Cyclopenteno-phenanthren-Synthese

s. 2, 653



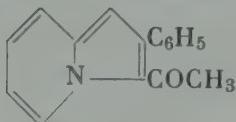
Natriumacetat

Na(CH<sub>3</sub>COO)

### Austausch von Wasserstoff gegen Acetyl

H → COCH<sub>3</sub>

626.



2-Phenylpyrrocolin (Darst. s. 726) u. geschmolzenes Na-Acetat mit Acetanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (Ausg. f. 54). A: 91%. (W. B. s. E. T. Borrows, D. O. Holland u. J. Kenyon, Soc. 1946, 1069.)

### Carbonsäuren aus Aldehyden. Aufbau um 1 C-Atom

CHO → CH<sub>2</sub>COOH

### Azlacton-Synthese. — Oxalozone

s. 2, 654

### Pyrrolsynthese

s. 2, 377



Kaliumacetat

K(CH<sub>3</sub>COO)

### α,β-Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden

### Aufbau um 2 C-Atome

s. 1, 566

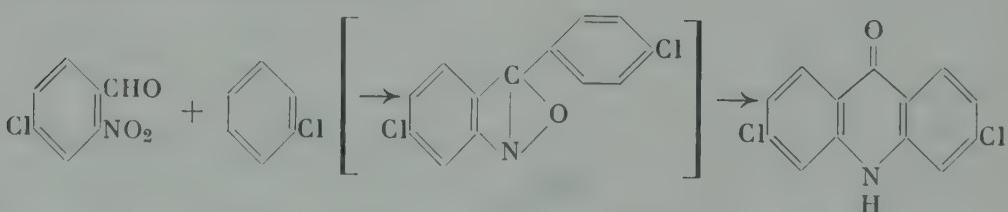
Natriumnitrit

NaNO<sub>2</sub>

### Acridone aus o-Nitrobenzaldehyden

### Lehmstedt-Tanasescu-Reaktion

627.



Roher 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyd u. Chlorbenzol in Ggw. von etwas NaNO<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während 6 Tagen abwechselnd 9 Stdn. geschüttelt u. 15 Stdn. stehengelassen, wobei noch einmal konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

mit etwas  $\text{NaNO}_2$  zugegeben wurde  $\rightarrow$  3,6-Dichloracridon. Roh-A: 53%. (D. P. Spalding u. a., Am. Soc. 68, 1596 (1946).)

**Natriumhydrogensulfit**

$\text{NaHSO}_3$

**Dialkylamino-acetonitrile**

←

628.



Zu einer Mischung von Cyclopentylmethylamin, Na-Bisulfit, 37%ig. Formaldehyd u. W. unter kräftigem Rühren u. Erhitzen auf dem Dampfbad tropfenweise eine wss. Lsg. von KCN gegeben u. noch 6½ Stdn. unter Rühren erhitzt  $\rightarrow$  Cyclopentylmethylaminoacetonitril. A: 69%. (W. B. s. J. Corse, J. T. Bryant u. H. A. Shonle, Am. Soc. 68, 1905 (1946). Methode s. Knoevenagel u. Mercklin, B. 37, 4089 (1904); s. a. Luten, J. org. Chem. 3, 588 (1939).)

**Natrium-Salz**

$\text{Na}^+$

**Phtalide**

←

s. 1, 567

**Kaliumcyanid**

$\text{KCN}$

**Hydantoine**

○

s. 2, 655

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren**

**aus Ketonen**

s. 1, 568

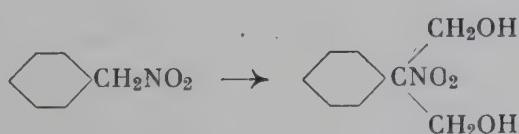
**Triäthylamin**

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

**Nitroalkohole**

←

629.



Eine Mischung von frisch dest. Phenylnitromethan, 37%ig. Formalin-Lsg. u. Dioxan langsam mit Triäthylamin versetzt, schnell auf 60° erhitzt, etwas gekühlt, um weiteren Temperaturanstieg zu verhindern u. ½ Stde. stehengelassen  $\rightarrow$  2-Nitro-2-phenylpropandiol-1,3. A: 81.5%. (W. B. s. L. F. Fieser, M. Gates u. W. H. Daudt, Am. Soc. 68, 2249, 2248 (1946).)

**Flavonolsynthese**

○

s. 2, 656

**Piperidin**

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$

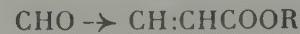
**$\alpha, \beta$ -Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden**

$\text{CHO} \rightarrow \text{CH:CHCOOH}$

s. 1, 570; 2, 657

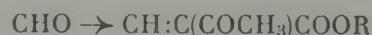
**Vorsichtige Kondensation  
zu leicht polymerisierbaren  
Verbindungen**  
s. 1, 569

**$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureester aus  
Aldehyden**



630. Aldehyde können unter den Bedingungen der Döbner-Reaktion in einer Stufe mit einem Malonsäure-monoester zu  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbon-säurcestern kondensiert werden. Die neue Synthese gibt gute Ausbeuten u. hat einen weiteren Anwendungsbereich als die Claisen- oder Reformatski-Reaktion. — B: m-Nitrobenzaldehyd u. Malonsäure-monomethylester in trockenem Pyridin in Ggw. von etwas Piperidin 6 Std. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  m-Nitrozimtsäure-methylester. A: 86,5%. (W. B. s. A. Galat, Am. Soc. 68, 376 (1946).)

**Alkylidenacetessigester aus  
Aldehyden**  
s. 1, 400, 571



**$\beta,\gamma$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester  
aus Ketonen**  
s. 1, 573



**Synthese von Dicarbonsäuren aus Aldehyden  
Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyancarbonsäureamiden**

←

631.  $\begin{array}{c} \text{CN} & \text{CN} \\ | & | \\ \text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}_2\text{C}\cdot\text{CONH}_2 & \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}\cdot\text{CONH}_2)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \end{array}$   
Eine wss. Lsg. von Cyanacetamid bei 10° unter Schütteln nacheinander mit frisch dest. Acetaldehyd u. Piperidin versetzt u. 2 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$   $\alpha,\alpha'$ -Dicyan- $\beta$ -Methylglutaramid (A: 71%) mit konz. HCl. auf dem Dampfbad bis zur Lsg. erwärmt, mit W. verdünnt u. 8 Std. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -Methylglutarsäure (A: 80%). (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 23, 60 (1943).)

**$\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -dicarbonsäureester  
aus Aldehyden  
Knoevenagel-Synthese**



632.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

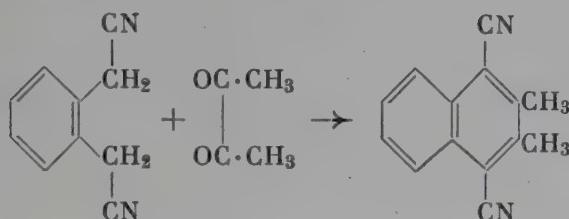
Malonsäurediäthylester u. Benzaldehyd, der mindestens 0,2% Benzoësäure enthalten soll, mit etwas Piperidin in Bzl. im Oelbad bei 130 bis 140° 11—18 Std. zu lebhaftem Sieden unter Rückfluß erhitzt, bis kein W. mehr abgeschieden wird  $\rightarrow$  Benzalmalonsäurediäthylester. A: 89—91%. — Entsprechend: Benzalmalonsäuredimethylester. A: 90—94%. (C. F. H. Allen u. F. W. Spangler, Org. Synth. 25, 42 (1945).)

**Diketo-dicarbonsäureester aus Aldehyden**  
**Cyclohexanone**

s. 3, 738

**Benzolring-Synthese**

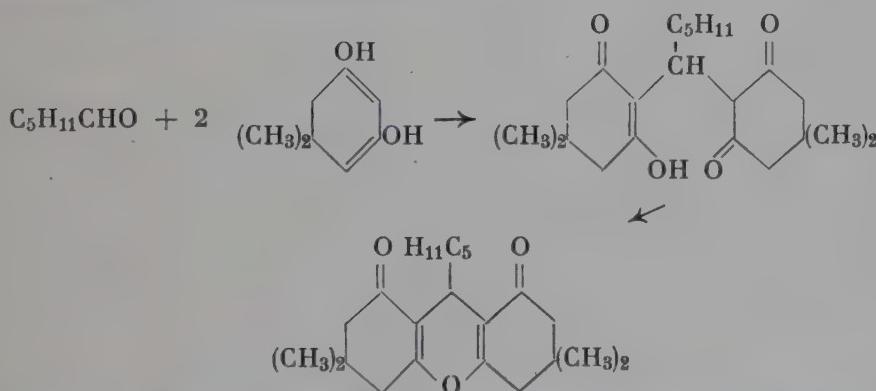
633.



Frisch destilliertes Diacetyl u. o-Phenylenediacetonitril in wasserfreiem Piperidin nach anfänglichem Kühlen 3 Stdn. stehengelassen → 1,4-Dicyan-2,3-dimethylnaphthalin. A: ca. 65%. (W. B. s. H. Mourau, P. Chovin u. G. Rivoal, Bl. 1946, 106.)

**Octahydroxanthene**  
**Methonderivate von Aldehyden**

634.



Aldehyde mit Methon (5,5-Dimethyldihydroresorcin) in 50%ig. Alk. mit 1 Tropfen Piperidin 5 Min. unter Rückfluß gekocht u. die in guter Ausbeute entstehenden Methonderivate in 80%ig. Alk. mit 1 Tropfen konz. HCl 5 Min. erhitzt, ergeben 2,2,7,7-Tetramethyl 4,5-diketo-9-alkyl(aryl)-octahydroxanthene in oft fast quantitativer Ausbeute. Beide Derivate können zur Charakterisierung von Aldehyden benutzt werden. — B: Hexanal → 2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diketo-9-amyl-octahydroxanthene. (W. B. s. E. C. u. M. G. Horning, J. Org. Chem. 11, 95 (1946).)

**Pyridinring-Synthese**  
s. 2, 658

**Pyridone**  
s. 1, 574

**Chinolinring**  
s. 1, 572

*Pyridin**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N**α,β-Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden* $\text{CH} \rightarrow \text{CH:CHCOOH}$ 

Crotonaldehyd, Malonsäure u. Pyridin 3 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt → Sorbinsäure. A: 28—32%. — Einfache u. besonders ar. Aldehyde geben bessere Ausbeuten. Mit gewissen basischen Katalysatoren sollen aliphat. Aldehyde eine Mischung von α,β- u. β,γ-ungesättigten Säuren geben. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 24, 92 (1944).)

636.



Furfural, Malonsäure u. Pyridin 2 Stdn. auf kochendem Wasserbad erhitzt → Furylacrylsäure. A: 91—92%. (S. Rajagopalan u. P. V. A. Raman. Org. Synth. 25, 51 (1945).)

*Acylamidoketone aus α-Aminocarbonsäuren*

←

s. 3, 170

*Pyridinring-Synthese*

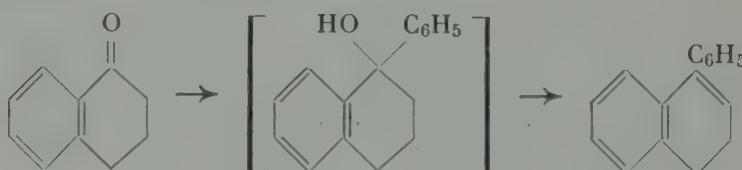
○

s. 2, 655

*Magnesium**Mg**Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Ketonen*

←

637.



Zu Phenyl-Mg-bromid aus Brombenzol u. Mg in Ae. innerhalb 30 Min. α-Tetralon in Ae. so schnell zugegeben, daß lebhaftes Sieden aufrechterhalten wird, weitere 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, 1 Stde. stehengelassen, mit Eis-konz. HCl zersetzt, die Ae.-Schicht abgetrennt, ca. 6 Stdn. mit Wasserdampf destilliert, das zurückbleibende Oel in Ae. aufgenommen u. den Ae. Rückstand mit Acetanhydrid 20—25 Min. auf dem Dampfbad erhitzt → 1-Phenyldialin (Ausg. f. 706). A: 42 bis 48%. (R. Weiß, Org. Synth. 24, 84 (1944).)  
s. a. CC ↑ HalMg

*Aether aus Lactonen*

←

s. 2, 660

*β-Ketocarbonsäureester aus Carbonsäure-estern*

COCHRCOOR



Eine äther. Lsg. von Aethyl-Mg-bromid unter Röhren, Eiskühlung u. Wasserausschluß mit Diäthylamin in trockenem Ae. versetzt, 15 Min. weitergerührt, um die Bildung des Diäthylamino-Mg-bromids zu vervollständigen, hierauf so schnell als möglich Phenylessigsäuräthylester zugegeben u. 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow a,\gamma$ -Diphenylacetessigsäureäthylester. A: 62%. (W. B. auch gemischte Esterkondensation s. C. R. Hauser u. H. G. Walker, jr., Am. Soc. 69, 295 (1947).)

*Calciumoxyd*

*CaO*

**Oxymethylierung**

$\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$

s. 1, 575

*Zink-Staub*

*Zn*

**Einführung von Alkylgruppen in die 4-Stellung von Pyridinen**

$\text{ArH} \rightarrow \text{ArR}$

s. 1, 576. S. a. J. P. Wibaut u. D. van der Vennen, R. 66, 236 (1947). R. L. Frank u. P. V. Smith, Org. Synth. 27, 38 (1947).

*Zinkchlorid*

*ZnCl<sub>2</sub>*

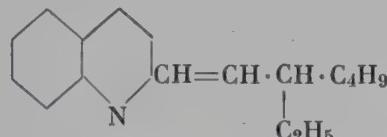
**Kernalkylierung von ar. Aminen**

s. 2, 661

**Styryl- aus Methyl-heterocyclen**

$\leftarrow$

639.



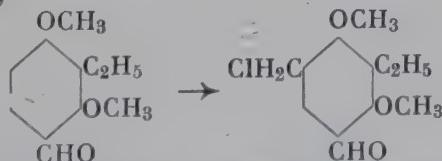
Chinaldin-hydrochlorid u. frisch dest. 2-Aethylhexanal in Ggw. von wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in abs. Alk. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. 3 Tage bei 25° stehengelassen  $\rightarrow$  2-(3-Aethyl-1-heptenyl)-chinolin. A: 87%. (W. B. s. E. Graef, J. M. Fredericksen u. A. Burger, J. org. Chem. 11, 257 (1946).)

s. a. 1, 585; 3, 156

**Chlormethylierung**

$\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}$

640.



2-Aethyl-4-resorcyaldehyd-dimethyläther, 40%ig. Formalin u. ZnCl<sub>2</sub> unter Einleiten von HCl u. Kochen unter Rückfluß 90 Min. kräftig gerührt  $\rightarrow$  2,4-Dimethoxy-3-äthyl-5-chlormethylbenzaldehyd. A: 92%. (T. A. Geissman u. a. J. org. Chem. 11, 741 (1946), über Chlorme-

thylierung von Phenolen s. a. C. A. Buehler, J. Tennessee Acad. Sci. 22, 303 (1947); s. a. T. Maki, J. Soc. Chem. Ind. Japan 47, 452 (1942).)

### Phenolketone aus Phenolen

s. 1, 577

### Ketone aus Carbonsäureanhydriden

$\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{OC} \rightarrow \text{COR}$

s. 3, 651

### Anthrone

s. 2, 662

### Furan- und Pyran-ringschluß

s. 2, 663

### Chinolinring

s. 1, 763

### Borsäure

HBo

### Skraupsche Chinolinsynthese

s. 1, 590

### Borfluorid

$\text{BF}_3$

### Kernalkylierung

$\text{ArH} \rightarrow \text{ArR}$

s. 1, 578

### $\beta$ -Diketone aus Ketonen

$\cdot\text{COCH}_2\text{CO}\cdot$

s. 1, 579

### Aluminium-Siliciumdioxyd

### Ketone aus Carbonsäureanhydriden

$\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{OC} \rightarrow \text{COR}$

s. 3, 651

### Aluminiumchlorid

$\text{AlCl}_3$

### Die Reaktion von ar. Verbindungen mit Carbonylgruppen in Ggw. von sauren Katalysatoren

←

### Alkohole und Kohlenwasserstoffe aus Oxoerbindungen

s. 2, 664

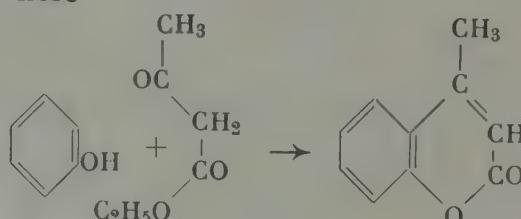
### Ketone

$\text{Ar} \rightarrow \text{ArCOR}$

s. 1, 580

### Cumarinring-Synthese

641.



Eine Mischung von Phenol, Acetessigester u. Nitrobenzol im Oelbad auf 100° erhitzt, unter Röhren innerhalb 30—45 Min. eine Lsg. von  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol zugegeben u. weitere 3 Stdn. auf 130° erhitzt → 4-Methylcumarin. Roh-A: 40—55%. (E. H. Woodruff, Org. Synth. 24, 69 (1944).)

*Aluminiumchlorid/Natriumchlorid*

$\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$

**Oxynaphthochinone**

s. 1, 581

*Acetanhydrid*

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

**$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren**

C:C·COOH

s. 2, 666

**Stilbazole**

←

s. 2, 667

**Kondensation von 5-Methylacridinen**

←

**mit Nitrobenzaldehyden**

s. 1, 585

**Styrylchinoliniumverbindungen**

←

**Allgemeine Methode**

s. 2, 668

**Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze**

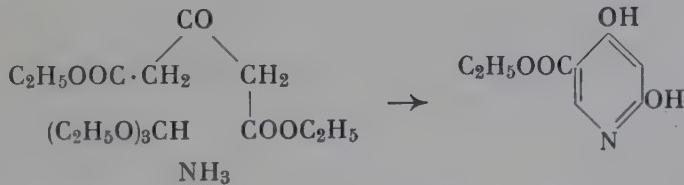
←

s. 2, 669

**Pyridinring**

○

642.



Acetondicarbonsäure-diäthylester u. Orthoameisensäure-triäthylester mit Acetanhydrid unter kräftigem Rühren u. einer Oelbadtemp.  $\leq 130^\circ$  zu gelindem Sieden erhitzt, nach ca.  $1\frac{1}{4}$  Stdn. im Vakuum vorsichtig destilliert, den Rückstand mit Eis gekühlt, mit wss.  $\text{NH}_3$  versetzt u. 1 Stde. stehengelassen → 2,4-Dioxypyridin-5-carbonsäure-äthylester. A: 60%. (H. J. denHertog, R. 65, 129 (1946).)

*Acetanhydrid/Pyridin*

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O/C}_5\text{H}_5\text{N}$

**Die Kondensation von Aldehyden mit aktiven Methyl- u. Methylengruppen**

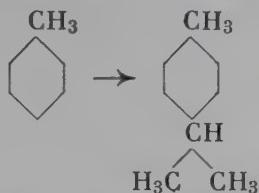
←

s. 2, 665

<b>Hitzeempfindliche Cyanine</b>	
s. 1, 582	
<b>Acetanhydrid/Acetylchlorid</b>	$(CH_3CO)_2O/CH_3COCl$
<b>Cyanine</b>	○
s. 1, 583	
<b>Ammoniumacetat, Piperidinacetat</b>	←
<b>Alkylidencyanessig- und Alkylidenmalonester</b>	←
s. 1, 586; s. a. A. C. Cope u. E. M. Hancock, Org. Synth. 25, 46 (1945); R. K. Ray u. B. K. Bhattacharyya, J. Indian. Chem. Soc. 23, 469 (1946).	
<b>Essigsäure</b>	$CH_3COOH$
<b>Aminomethylierung</b>	
<b>Mannich-Reaktion</b>	$H \rightarrow CH_2NR_2$
s. 2, 670, bei Thiazolverbindungen s. N. F. Albertson, Am. Soc. 70, 669 (1948)	
<b>Pyrrolring</b>	○
s. 1, 587	
<b>Kondensationen mit <math>\beta</math>-Diketonen</b>	
<b>Copyrin- und Pyrazol-Ringschluß</b>	
s. 2, 403	
<b>Malonsäure</b>	$H_2C(COOH)_2$
<b>Piperidin-Ringschluß</b>	
s. 2, 671	
<b>Zinn(IV)-chlorid</b>	$SnCl_4$
<b>Chlormethylierung</b>	
s. 1, 584	$H \rightarrow CH_2Cl$
<b>Isocumarine</b>	C
<b>Isocumarinring-Oeffnung</b>	
s. 2, 672	
<b>Phosphoroxychlorid</b>	$POCl_3$
<b>Cumarin-Ringschluß</b>	○
s. 2, 673	
<b>Phosphorpentoxyd</b>	$P_2O_5$
<b>Azapyrene</b>	
s. 2, 675	

*Phosphorsäure* $H_3PO_4$ **Alkylierung von Isocyclen mit Alkoholen** $ArH \rightarrow ArR$ 

643.



Zur Alkylierung von ar. Verbindungen kann  $H_3PO_4$  verwendet werden. Polysubstitution tritt in beträchtlichem Ausmaß ein. Bei di-subst. Verbindungen herrschen die p-Isomeren vor. Die Alkohole isomerisieren sich gewöhnlich zu verzweigteren Radikalen.  
— Verfahren: Zur Mischung der ar. Verbindung mit  $H_3PO_4$  wird unter Rühren allmählich der Alkohol gegeben u. hierauf, ebenfalls unter Rühren, 6—10 Stdn. erhitzt. — B: Toluol u. iso-Propylalkohol → p-Cymol. A: 80%. (W. B. s. I. P. Tsukervanik u. V. Tombovtseva, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 15, 699, 820 (1945).)

**Chlormethylierung** $H \rightarrow CH_2Cl$ 

644.



Naphtalin u. Paraformaldehyd in Eisessig — konz. HCl — 85%ig.  $H_3PO_4$  bei 80—85° 6 Stdn. kräftig gerührt → 1-Chlormethylnaphtalin. A: 74—77%. (O. Grummitt u. A. Buck, Org. Synth. 24, 30 (1944).)

645. Aethylbenzol u. Paraformaldehyd in Eisessig-konz. HCl-85%ig.  $H_3PO_4$  bei 100° 4½ Stdn. gerührt → p-Aethylbenzylchlorid. Umsatz: 38%. A: 73%. (W. B. s. G. M. Kosolapoff, Am. Soc. 68, 1670 (1946). Methode s. Cambron, Can. J. Research 17 B, 10 (1939).)

**Skraupsche Chinolinsynthese**

s. 2, 676

*Arsenpentoxyd* $As_2O_5$ 

646.



3-Nitro-4-aminoanisol, Glycerin,  $As_2O_5$  u. konz.  $H_2SO_4$  bei 20 mm auf 100° erhitzt, wobei W. abdestilliert, hierauf innerhalb 2 Stdn. bei Siedetemp. weitere konz.  $H_2SO_4$  tropfenweise zugegeben u. bei Zimmertemp. über Nacht stehengelassen → 6-Methoxy-8-nitrochinolin. A: 80%. (M. S. Morgan u. R. S. Tipson, Am. Soc. 68, 1569 (1946); C. 1938. II. 1130; H. S. Mosher, W. H. Yanko u. F. C. Whitmore, Org. Synth. 27, 48 (1947).)

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Cyclohexylbenzole** $ROH + HR' \rightarrow R \cdot R'$ 

s. 2, 678

**Triarylmethane aus Diarylcarbinolen**

s. 2, 679

**1,1,1-Trihalogen-2,2-diphenyläthan(DT)-derivate** $CO + 2 HR \rightarrow C(R)_2$ 

s. 1, 588; 2, 677

**Diaryl-acenaphtenone**

s. 2, 680

**Phenolketone aus Phenolen**

←

s. 2, 681

**Benzanthrone**

○

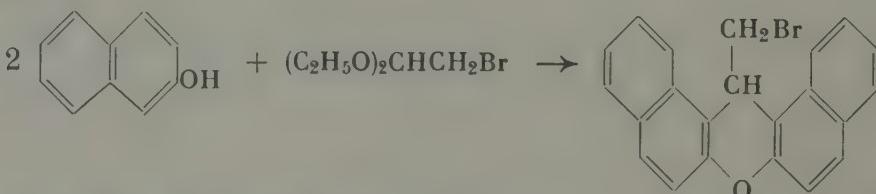
s. 1, 589

**Cumarinring**

s. 1, 591; 2, 682

**Xanthene**

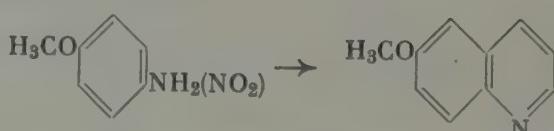
647.



Zu einer Mischung von  $\beta$ -Naphtol, Bromacetal u. Eisessig unter Rühren innerhalb ca. 1 Stde. u. unterhalb  $35^\circ$  ein gekühltes Gemisch von Eisessig-konz.  $H_2SO_4$  zugetropft u. noch eine knappe Stde. in Eis stehengelassen  $\rightarrow$  Brommethyl-dinaphthoxanten. A: 60—65%. (R. Wizinger u. Y. Al-Attar, Helv. 30, 189 (1947).)

**Skraupsche Chinolin-Synthese**

648.



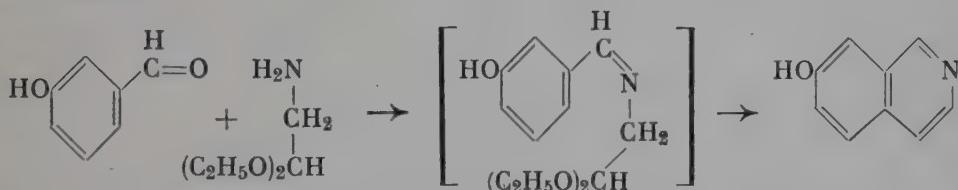
p-Anisidin, Glycerin u. p-Nitroanisol unterhalb  $40^\circ$  unter gutem Rühren langsam mit 98% ig.  $H_2SO_4$  versetzt, innerhalb 75—90 Min. auf  $135$ — $140^\circ$  erhitzt, 2 Stdn. bei dieser Temp. belassen, auf  $90^\circ$  abgekühlt, innerhalb 20—30 Min. mit einer zweiten Portion 98% ig.  $H_2SO_4$  versetzt, 3 Stdn. bei ca.  $140^\circ$  gelinde unter Rückfluß gekocht u. bei der Aufarbeitung restliches p-Nitroanisol durch Filtrieren u. Bzl.-Extraktion u. restliches p-Anisidin durch Diazotieren abgetrennt  $\rightarrow$

6-Methoxychinolin. A: 66%. — Durch anfängliches Erwärmen der Reaktionsmischung auf eine niedere Temp. kann die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden, wird die Ausbeute verbessert u. ein reineres Produkt erhalten. (R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1584 (1946).)

s. a. 1, 590

### Isochinoline

649.



m-Oxybenzaldehyd u. Aminoacetal  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, in Bzl. gelöst, entwässert, zur abgekühlten Lsg. auf  $0^\circ$  gekühlte 80%ig.  $H_2SO_4$  unter kräftigem Schütteln gegeben, über Nacht bei  $3-5^\circ$  u. hierauf 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  7-Oxyisochinolin (Aus. f. 661). A: 64%. (R. B. Woodward u. W. E. Doe-ring, Am. Soc. 67, 868 (1945).)

### Acridon-Ringschluß

s. 2, 683

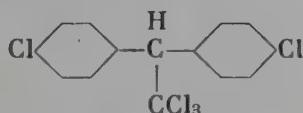
### Chlorsulfonsäure

$ClSO_3H$

### 1,1,1-Trihalogen-2,2-diphenyläthan(DT)-derivate

$CO + 2 HR \rightarrow C(R)_2$

650.



Chloral u. Chlorbenzol mit 10% Ueberschuß Chlorsulfonsäure evtl. in  $CCl_4$  kondensiert  $\rightarrow$  1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan. Roh-A: bis zu 77%. — An Stelle der üblicherweise als Kondensationsmittel in großem Ueberschuß verwendeten konz.  $H_2SO_4$  u. der hier verwendeten Chlorsulfonsäure werden auch mit  $FSO_3H$  gute Ergebnisse erzielt. (Ausführliche Beschreibung der Versuchsbedingungen s. W. H. C. Rueggeberg u. a., Ind. Eng. Chem. 38, 211 (1946); 39, 868, 1683 (1947).)

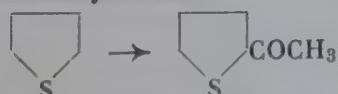
### Jod

J

### Ketone aus Carbonsäureanhydriden

$CO \cdot O \cdot CO \rightarrow COR$

651.



Thiophen u. 95%ig. Acetanhydrid unter Röhren mit etwas Jod versetzt u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Acetylthiophen. A: 86%.

— Entsprechend: 2-Benzoylthiophen. A: 90%. — 2-Acetyl furan. A: 60%, mit HJ 76%. Die Reaktion kann auch mit  $ZnCl_2$ ,  $Al_2O_3$ - $SiO_3$  u. andern Katalysatoren durchgeführt werden. (H. D. Hartough u. A. I. Kosak, Am. Soc. 68, 2639 (1946) 69, 1012, 1014 (1947).)

*Hydrochloride org. Basen*

←

**Aminomethylierung bei N-Heterocyclen  
Mannich-Reaktion**



s. 3, 608

*Fluorwasserstoffsäure*

HF

**1,1,1-Trihalogen-2,2-diphenyläthan(DT)-  
derivate**



652. Chlorbenzol, Chloral u. HF 5 Stdn. auf 70—80° erwärmt → 1,1,1-Trichlor-2,2-di-(p-chlorphenyl)-äthan. A: 88%. (Weitere Einzelheiten des Verfahrens s. J. H. Simons u. a., Am. Soc. 68, 1613 (1946).)

*Salzsäure*

HCl

**Methylierung**



s. 1, 592

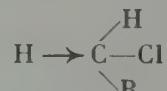
**Methylendiaryle aus Arylen und  
Formaldehyd**

←

s. 3, 163

**Chloralkylierung**

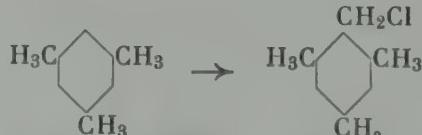
s. 3, 753



**Chlormethylierung**



653.



Mesitylen, konz. HCl u. 37%ig. Formaldehyd unter Einleiten von HCl u. kräftigem Rühren 5½ Stdn. im Wasserbad auf 55° erwärmt, wobei nach 2—3 Stdn. die zweite Hälfte der Formaldehyd-Lsg. zugegeben wurde →  $\alpha$ -2-Chlorisodurol (Ausg. f. 683). A: 55—61%. (R. C. Fuson u. N. Rabjohn, Org. Synth. 25, 65 (1945).)

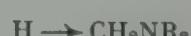
s. a. 1, 593—5, 597/8

**Methylierung**



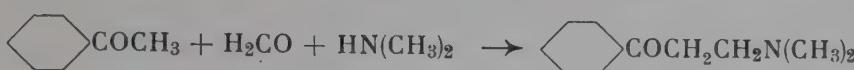
s. 1, 596

**Aminomethylierung**



**Mannich-Reaktion**

654.



Acetophenon mit Dimethylamin-hydrochlorid u. Paraformaldehyd in 95%ig. Alk. in Ggw. von etwas konz. HCl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht →  $\beta$ -Dimethylaminopropiophenon-hydrochlorid. A: 68—72%. (C. E. Maxwell, Org. Synth. 23, 30 (1943).)

655.



1-Aceto-4-methoxynaphton mit Dibutylamin-hydrochlorid, Paraformaldehyd u. ein wenig konz. HCl in Nitromethan-abs. Alk.-Toluol unter Röhren, Rückfluß u. Wasserabscheidung  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 92—93° gekocht → 4-Methoxy-1-( $\beta$ -dibutylamino)-propionaphthon. A: 62%. — Nitromethan erwies sich als besonders geeignetes Lösungsmittel. (W. B. s. S. Winstein u. a., J. org. Chem. 11, 215 (1946). S. a. J. Schultz u. a., J. org. Chem. 11, 314 (1946).) s. a. 1, 599

### Dialkylaminoacetonitrile

656.



Dimethylamin in W. unter kräftigem Rühren unterhalb 25° mit 37%ig. Formaldehyd, hierauf bei der gleichen Temp. mit 96%ig. NaCN, nach 1 Stde. mit konz. HCl versetzt u. 15 Stdn. stehengelassen → Dimethylaminoacetonitril. A: 73—83%. (R. A. Turner, Am. Soc. 68, 1607 (1946).)

### Substitution von Carbonsäureamiden über Carbonsäure-methylol-amide

657.



2 g Sorbinsäureamid, Formaldehyd u. K-Carbonat in W. 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt u. am nächsten Tag aufgearbeitet → 2 g N-Methylolsorbinsäureamid, davon 1,8 g mit Brenzkatechin in konz. HCl-Alk. 48 Stdn. stehengelassen → 1,7 g N-(3,4-Dioxybenzyl)-sorbinsäureamid. (R. D. Haworth u. A. H. Lamberton, Soc. 1946, 1003.)

### Styrylheterocyclen

s. 2, 685

### Indolylidenverbindungen

s. 2, 684

**Styrylbenzothiazole**

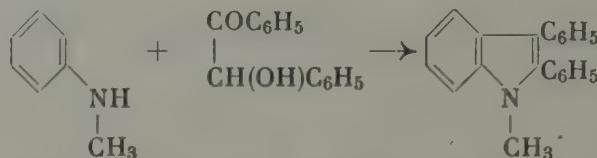
s. 1, 602

**Benzopyryliumsalze**

s. 1, 603

**2,3-Diphenylindole**

658.



p-Toluidin mit Benzoin u. konz. HCl unter Rückfluß gekocht → 6-Methyl-2,3-diphenylindol. A: 90%. Ebenso: N-Methylanilin → 1-Methyl-2,3-diphenylindol. A: 52%. (W. B. s. E. Ritchie, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 80, 33 (1946); C. A. 41, 3094 c.)

**Tetrahydropyridinring**

s. 1, 600/1

**Chinolinring-Synthese**

s. 2, 686

**Bromwasserstoffsäure**

HBr

**Brommethylierung**H → CH<sub>2</sub>Br

659.



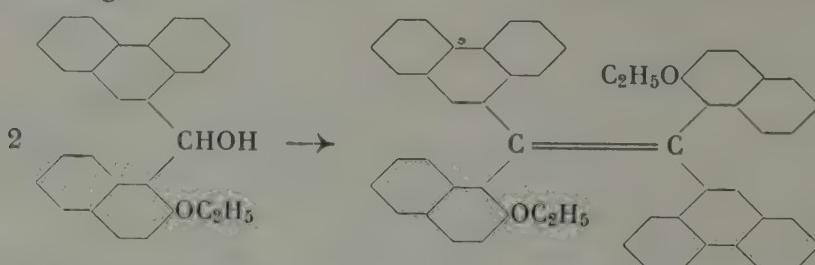
3-Chlor-2,5-diphenylfuran mit Paraformaldehyd in HBr-Eisessig 25 Stdn. geschüttelt → 3-(Bromomethyl)-4-chlor-2,5-diphenylfuran. A: 79%. (W. B. s. R. E. Lutz u. P. S. Bailey, Am. Soc. 68, 2002 (1946).)

**Aethylenderivate aus Alkoholen**

2 R → R · R

**Dimerisierung**

660.



Gewisse Diarylcarbinole werden durch starke Mineralsäuren zu Aethylenen dimerisiert. — B: (9-Phenanthryl)-(2-äthoxy-naphtyl-1)-carbinol mit 48%ig. HBr u. Essigsäure 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 1,2-Di-[ (9-phenanthryl)-(2-äthoxynaphyl-1)]-äthylen. (W. B. s. F. Bergmann u. S. Israelashvili, Am. Soc. 68, 354 (1946).)

**Trimethincyanine**

s. 2, 687/8

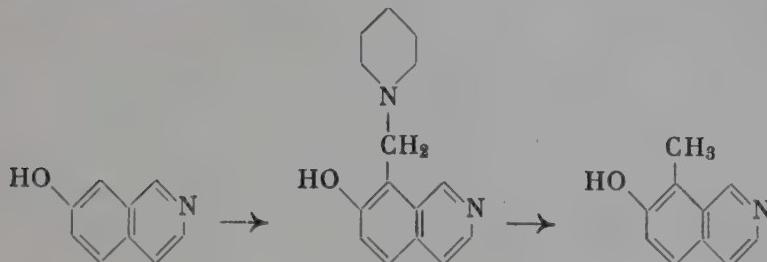
←

**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Einführung der Methylgruppe in  
ar. Kerne**H → CH<sub>3</sub>

661.



Zu einer Lsg. von 7-Oxyisochinolin (Darst. s. 649) in abs. Methanol Piperidin gegeben, auf ca. 15° gekühlt, wss. 33%ig. Formaldehyd-Lsg. zugefügt, ca. 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen, zur Trockene eingedampft u. mit Na-Methylat in abs. Alkohol 10—12 Stdn. im Autoklaven auf 220° erhitzt → 7-Oxy-8-methylisochinolin. A: 63%. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945).)

**Aethylenderivate aus Ketonen**

CO → C:C

s. 2, 485

**Einführung der Aldehydgruppe in  
Heterocyclen**

H → CHO

**Aldehyde aus α-Ketocarbonsäuren über  
Anile**

s. 2, 689

**Methylketone aus Carbonsäuren**COOH → COCH<sub>3</sub>**Aufbau um 1 C-Atom**

s. 2, 690

**Ketone aus Carbonsäuren**

COOH → COR

s. 2, 691

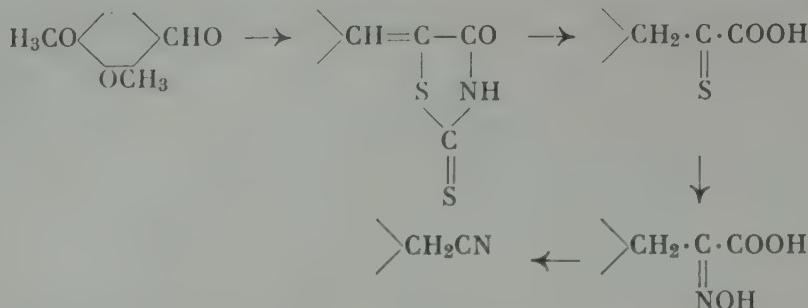
**Alkylierung von Aminen**

NH → NR

s. 2, 692

**Nitrile aus Aldehyden**CHO → CH<sub>2</sub>CN**Aufbau um 1 C-Atom****α-Thioketocarbonsäuren aus Aldehyden****Aufbau um 2 C-Atome**

662.



Veratrumaldehyd u. Rhodanin mit geschmolzenem Na-Aacetat in Eisessig unter gelegentlichem Schütteln  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht → Veratralrhodanin (A: 96%) in 15%ig. NaOH unter gelegentlichem Schütteln auf kochendem Wasserbad ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bis zur vollständigen Lsg. erhitzt → 3,4-Dimethoxyphenyl-thiobrenztraubensäure (A: ca. 100%), davon 75 g mit Hydroxylamin-Lsg., dargestellt durch Auflösen von Na in Alk., Zugabe von Hydroxylamin-chlorhydrat u. Filtrieren, versetzt, die entstandene Lsg. ca. 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, den Alk. im Vakuum abdestilliert, den Rückstand in 5%ig. NaOH gelöst, vom Schwefel abfiltriert u. angesäuert → 72 g  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -3,4-dimethoxyphenyl-brenztraubensäure, davon 93 g in Acetanhydrid vorsichtig erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat → 65 g 3,4-Dimethoxyphenyl-acetonitril. (P. L. Julian u. B. M. Sturgis, Am. Soc. 57, 1126 (1935); s. a. J. A. Barltrop, Soc. 1946, 958. E. H. Fisher II. Hibbert, Soc. 69, 1208 (1947); Methode s. Gränacher u. a. Helv. 5, 610 (1922), 6, 458 (1923).)

*Jodwasserstoffsäure*

HJ

**Austausch von Wasserstoff gegen Acetyl**  
s. 3, 651H → COCH<sub>3</sub>**Stickstoff ↓**CC $\ddot{\text{N}}$ *Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

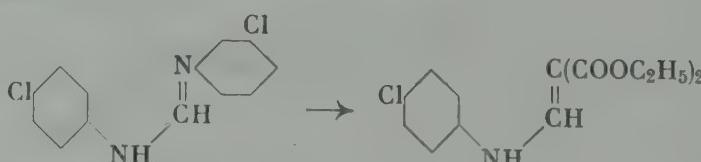
**Kernphenylierung**H → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

s. 1, 604

 **$\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbonsäureester aus Formamidinen**

←

663.



Bis-(m-chlorophenyl)-formamidin (Darst. s. 311) u. Malonsäurediäthylester  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf 116–120° erhitzt → roher  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -m-chlor-

anilino-acrylsäureäthylester. Umsatz 38%, A: 90%. (C. C. Price u. R. M. Roberts, Am. Soc. 68, 1255 (1946).)

**$\beta$ -Acetanilidovinyl-N-heterocyclen**

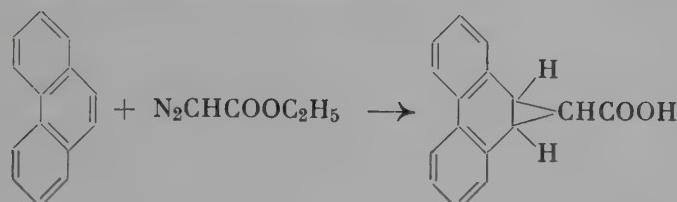
s. 2, 693



**Cyclopropanring aus Diazoverbindungen**



664.



Auf 145—150° erhitztes Phenanthren unter Rühren innerhalb 10 Std. tropfenweise mit Diazoessigsäureäthylester versetzt u. das Reaktionsprodukt anschließend mit alkoh. NaOH verseift → Dibenz-norcaradiencarbonsäure. Roh-A: 57, 4%. (N. L. Drake u. T. R. Sweeney, J. Org. Chem. 11, 67 (1946).)

**Carbazole aus Triazolen**

s. 1, 614



*Lithium*

*Li*

**Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne**

$\text{H} \rightarrow \text{CHO}$

s. 2, 694

*Natrium*

*Na*

**Synthese sterinähnlicher Verbindungen**



s. 1, 606

*Natriumhydroxyd*

*NaOH*

**Subst. Acetamidomalonester**



s. 2, 695

*Natronlauge*



**Thiazinocyanine**



s. 2, 696

**Chinolinring-Synthese mit Azomethinen**



s. 1, 610

*Natrium/Alkohol*

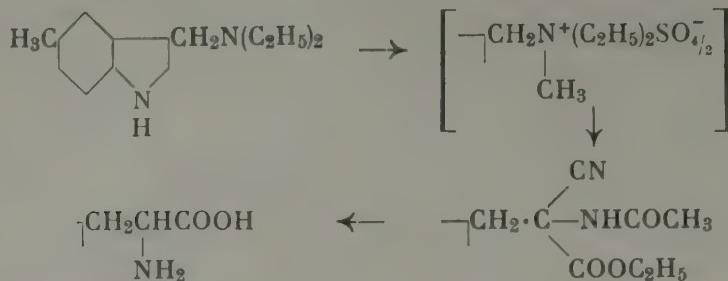
*NaOR*

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus tert. Aminen**

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$

**Aufbau um 2 C-Atome**

665.



Eine Lsg. von Na in abs. Alk. mit 3-Diäthylaminomethyl-5-methylindol u. Acetamidocyanessigsäureäthylester versetzt, nach vollständiger Lsg. unter Rühren u. gelegentlichem Kühlen unterhalb 40° tropfenweise Dimethylsulfat zugefügt u. über Nacht stehengelassen →  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -cyan-(5-methylindol)-propionsäureäthylester (A: 87%) mit wss. NaOH 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 5-Methyltryptophan (A: 55%). (M. E. Jackman u. S. Archer, a. H. N. Rydon, Soc. 1948, 705. W. heterocyclische Verbindungen s. W. Herz, K. Dittmer u. J. S. Cristol, Am. Soc. 70, 504 (1948); N. F. Albertson, Am. Soc. 70, 669 (1948).)

### Alkylierung von $\beta$ -Ketocarbonsäureestern



#### Ringschluß zu Isocyclen

s. 2, 697

#### Pyrimidinring

s. 1, 605

#### Natriumamid

$NaNH_2$

#### Synthese sterinähnlicher Verbindungen

s. 1, 606

#### Natriumacetat

$Na(CH_3COO)$

#### Cyanine

s. 1, 619; 2, 698



#### Natriumnitrit

$NaNO_2$

#### Vereinigung von Arylkernen

$Ar + Ar' \rightarrow Ar \cdot Ar'$

#### Gombergsche Diazokupplung

s. 1, 608

#### Phenylierung

s. 2, 700

#### Dimerisierung

s. 2, 701

#### Vereinigung von Arylkernen

#### über Triazene

s. 1, 607

*Piperidin* $C_5H_{11}N$ **Chinolin-Synthese mit Azomethinen**

s. 1, 610/1

**Acridine**

s. 1, 609

*Kupfer* $Cu$ **Carbazole aus Triazolen**

s. 1, 614

*Kupferchlorid* $CuCl_2$ **Diazokupplung**

s. 1, 616, s. a. G. A. R. Kon, Soc. 1948, 224

*Kupfercyanid* $CuCN$ **Austausch von Amino- gegen Cyangruppen** $NH_2 \rightarrow CN$ 

666. Na-4-Aminobiphenyl-3-sulfonat (Darst. s. 507) u.  $NaNO_2$  in W. unterhalb 0° unter kräftigem Rühren zu HCl gegeben, bei 0° 20 Min. weitergerührt, filtriert u. den Rückstand bei 50—60° in kleinen Portionen unter Rühren zu CuCN, aus  $CuSO_4$  u. KCN, gegeben → Na-4-Cyanbiphenyl-3-sulfonat. A: 83%. (J. E. Jones, J. org. Chem. 10, 537 (1945).)

*Zinkchlorid* $ZnCl_2$ **2,3-subst. Chinoline**

s. 1, 620

*Zinkcyanid* $Zn(CN)_2$ **Gattermann-Koch-Synthese****Aldehyde** $H \rightarrow CHO$ 

s. 1, 616, s. a. W. Gruber u. F. Traub, M. 77, 414 (1947)

**Methylierung** $H \rightarrow CH_3$ 

s. 1, 617

*Quecksilberoxyd* $HgO$ **Symm. Dialkyldiaryläthylene**

s. 1, 615

*Acetanhydrid* $(CH_3CO)_2O$ **Cyanine**

s. 1, 619

*Hexamethylentetramin* $C_6H_{12}N_4$ **Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne** $H \rightarrow CHO$ **p-Dialkylaminobenzaldehyde**

s. 2, 702

*Hexamethylentetramin/Borsäure* $C_6H_{12}N_4/HBO_2$ **o-Oxyaldehyde aus Phenolen**

667. Die Duff-Reaktion zur Darst. von o-Oxyaldehyden aus Phenolen ist so allgemein anwendbar wie die Reimer-Tieman-Reaktion, ist aber kürzer u. gibt bessere Ausbeuten. Sie wurde bei mehreren Phenolen angewandt, bei denen die Reimer-Tiemann-Reaktion versagt. Nicht anwendbar ist sie bei Nitro-, Dinitro-, Thio-phenol u. 2-Oxypyridin. — Verbessertes Verfahren: Eine innige Mischung des Phenols mit Hexamethylentetramin wird unter kräftigem Rühren bei 150° zu einer Lsg. von Borsäure in Glycerin gegeben u. 20 Min. bei 150—165° weitergerührt. — B: 2-Methyl-4-tert. amyl-phenol → 2-Oxy-3-methyl-5-tert. amylbenzaldehyd. A: 19%. (W. B. s. L. M. Liggett u. H. Diehl, Proc. Iowa Acad. Sci. 52, 191 (1945); C. A. 41, 110 e.)  
s. a. 1, 621

*Phosphoroxychlorid* $POCl_3$ **Aldehydsynthesen mit Methylformanilid**

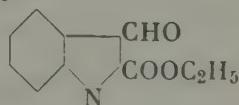
s. 1, 612

**p-Aminoaldehyde**

s. 2, 703

**heterocyclische Aldehyde**

668.



Eine Mischung von N-Methylformanilid u.  $POCl_3$  unter Wasserausschluß 15 Min. gerührt, hierauf Aethylendichlorid u. 2-Carbäthoxyindol zugegeben u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → 2-Carbäthoxyindol-3-aldehyd. A: 99,5%. (W. B. s. A. C. Shabica u. a., Am. Soc. 68, 1156 (1946).)

*Salzsäure* $HCl$ **Naphtalinring-Synthese**

s. 2, 704

 $\bigcirc$ *Nickelsulfat* $NiSO_4$ **Austausch von Amino- gegen Cyan-Gruppen**

s. 2, 705

 $NH_2 \rightarrow CN$

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Diarylacroleine**

←

s. 2, 706

**Halogen +****CC Hal***Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Diazomethylketone aus Carbonsäurechloriden**

s. 2, 707

**Synthesen mit Diazomethan.****Aufbau um 1 C-Atom****Diazomethylketone aus Carbonsäure-chloriden**

s. 2, 707

**Oxymethylketone aus Carbonsäuren**

s. 1, 626

**Halogenmethylketone aus Carbonsäure-chloriden**

s. 1, 623—5

**Aminomethylketone über Halogen-methylketone**

s. 3, 334

**Arndt-Eistertscher Säureaufbau**

s. 1, 627—30; 2, 216, 771

**Homoamide**

s. 1, 631; 2, 708

**Lithium**

Li

**Austausch von Brom gegen Methyl**

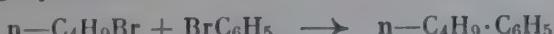
s. 1, 632

**Natrium**

Na

**Synthese von Kohlenwasserstoffen**

s. 2, 710b

**Wurtz-Fittig-Synthese**

669.

Zu Na-Schnitzeln, die mit trockenem Ae. bedeckt sind, innerhalb 2½ Stdn. u. möglichst bei ca. 20° eine Mischung von n-Butylbrom-

mid u. Brombenzol allmählich zugetropft u. unter gelegentlichem Schütteln 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → n-Butylbenzol. A: 65—70%. (R. R. Read, L. S. Foster, A. Russell u. V. L. Simril, Org. Synth. 25, 11 (1945).)

s. a. 1, 633; 2, 710/a; optisch aktive Kohlenwasserstoffe s. R. L. Letsinger, Am. Soc. 70, 406 (1948)

### Arylierung über Aether

s. 3, 690

### Alkylierung von Acyloinen

s. 3, 616

### Alkylierung von $\beta$ -Ketocarbonsäureestern

s. 1, 638

### Malonestersynthese

s. 2, 485, 711

### Kalium

### Alkylierung von $\beta$ -Ketocarbonsäureestern

s. 2, 713

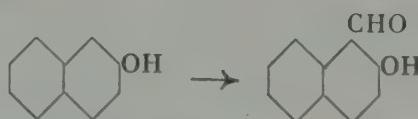
### Reaktionsträge Ester

s. 2, 712

### Natronlauge

### Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne nach Reimer-Tiemann

670.



Eine Lsg. von  $\beta$ -Naphtol in 95%ig. Alk. u. NaOH bei 70—80° unter Röhren tropfenweise mit Chloroform so versetzt, daß ohne weiteres Erhitzen gelindes Sieden aufrechterhalten wurde, u. hierauf noch 1 Stde. weitergerührt → 2-Oxy-1-naphthaldehyd. A: 38—48%. (A. Russell u. L. B. Lockhart, Org. Synth. 22, 63 (1942).)

s. a. 2, 714

### Kaliumhydroxyd

KOH

### Polyarylkondensation

○

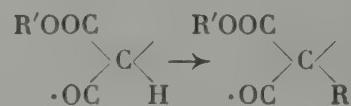
s. 1, 652

### Alkalialkoholate

### Alkylcarbonate als Lösungsmittel für Metallierungs- u. Alkylierungsreaktionen

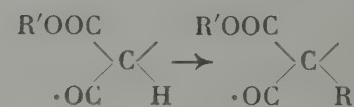
CH → CR

s. 1, 635



Hal → C · COOH

K

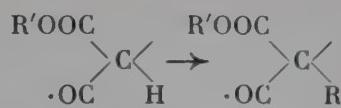


NaOH

H → CHO

## Alkylierung von $\beta$ -Ketocarbonsäureestern

S. 1, 636



**Alkylierung von monosubst. Malonestern**  $(R'OOC)_2C \begin{cases} H \\ \diagdown \\ R \end{cases} \rightarrow (R'OOC)_2C \begin{cases} H \\ \diagdown \\ R \end{cases}$

50

### *Natriumalkoholat u. dgl.*

NaOR

## Alkylierung von Ketonen

$$\text{COCH} \rightarrow \text{COCR}$$

- $$671. \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + 3 \text{BrCH}_2\text{CH=CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COC(CH}_2\text{CH=CH}_2)_3$$

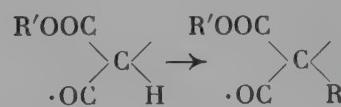
Gewisse Ketone, bei denen  $\text{NaNH}_2$ , Selbstkondensation bewirkt, können mit Na-tert. Amylat alkyliert werden. — B: Acetophenon u. Allylbromid mit Na-tert. Amylat in Xylol  $\rightarrow$  Triallyl-acetophenon. A: 70%. (W. B. s. G. Vavon u. J. Conia, C. r. 223, 245 (1946).) s. a. 2, 715, 732, 782

## Alkylierung und Spaltung von 1,3-Keto-sulfonen

S. 2. 716

## Alkylierung von $\beta$ -Ketocarbonsäureestern

s. 1, 637; 2, 717/8, 827



## Alkylierung von Malonestern

$$(R'COOC)_2C \begin{cases} < \\ H \end{cases} \rightarrow (R'COOC)_2C \begin{cases} < \\ R \end{cases}$$

672. Bei der Alkylierung von Malon- u. Cyanessigestern kann die Ausbeute dadurch erhöht werden, daß man Na-Aethylat zur Mischung des Esters u. des Halogenids so zugibt, daß ein Tropfen der Reaktionsmischung Phenolphthalein-Papier höchstens schwach blaßrot färbt. — Auch bei der Kondensation von Harnstoff mit Na-Methylat zu Barbitursäuren kann durch dieses Verfahren die Ausbeute erhöht werden. (B. s. M. A. Phillips, Ind. Chemist, 21, 678 (1945).)  
s. a. 1, 639

## Malonestersynthese

$$\text{Hal} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$$

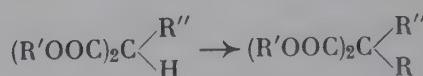
March 2019 Edition

## Cyclohexanorring-Synthese

8-2-720

## Alkylierung von monosubst. Malonestern

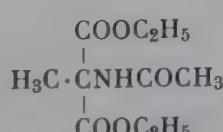
March 1970



## Alkylierung von Acylamino-malonestern

$$(R'COO)_2C \begin{array}{c} NHAc \\ | \\ H \end{array} \rightarrow (R'COO)_2C \begin{array}{c} NHAc \\ | \\ R \end{array}$$

673.

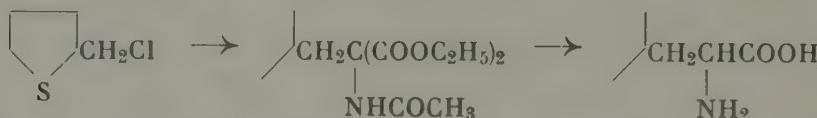


Acetamidomalonsäurediäthylester u. Acetamidocyanessigsäureäthylester werden im allgemeinen dadurch alkyliert, daß man ihre Na-Salze mit einem 5—10%ig. Ueberschuß eines Alkylhalogenids bis zur neutralen Reaktion auf Lakmus unter Rückfluß kocht. Bereits in Ggw. von wenigen % Wasser sinkt die Ausbeute. — B: Eine Lsg. von Na u. Acetamidomalonsäureester in Alk. mit Methyljodid versetzt u. 13 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Methylacetamidomalonsäure-diäthylester. A: 88%. (W. B. s. N. F. Albertson, Am. Soc. 68, 450 (1946).)

**α-Aminocarbonsäuren aus Halogeniden**  
Aufbau um 2 C-Atome



674.



Durch Kochen in Toluol gereinigtes Na in abs. Alk. gelöst, Acetamidomalonester u. hierauf 2-Chlormethylthiophen zugegeben u. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Thenylacetamidomalonsäurediäthylester (A: 87,7%) mit 48%ig. HBr 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht →  $\beta$ -2-Thienylalanin (Roh-A: 78%). (K. Dittmer, W. Herz u. J. S. Chambers, J. biol. Chem. 166, 541 (1946); s. a. H. Erlenmeyer u. W. Grubenmann, Helv. 30, 297 (1947).)

s. a. 1, 644

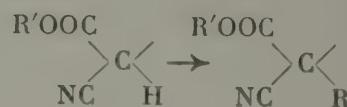
**Alkylierung von Bernsteinsäureestern**

**4-Oxy-2-naphthoesäuren**

s. 1, 645

**Alkylierung von  $\alpha$ -Cyancarbonsäure-estern**

s. 1, 646; 2, 722; 3, 672

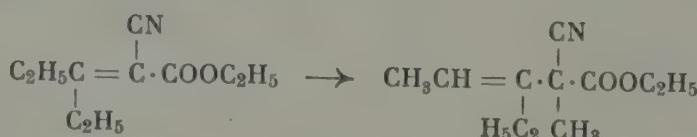


**Phenylcyansubstituierte Carbonsäuren**

s. 1, 647

**gleichzeitig Wanderung der Doppelbindung  
Dialkylvinyl-alkylcyanessigester aus  
Alkylidencyanessigestern**

675.



Zu einer Lsg. von Na in abs. Alk., die durch teilweises Eintauchen in ein Trockeneisbad auf  $-5^\circ$  gekühlt wurde, unter Röhren 2-Cyan-3-äthylpenten-2-säureäthylester innerhalb 8—10 Min. getropft, 20 Min. weitergeführt, aus dem Tropftrichter so schnell als möglich Methyljodid

zugegeben, sofort mit starker Flamme schnell zum Sieden erhitzt, die heftige Reaktion ohne Kühlung ablaufen gelassen, außer wenn sehr viel durch den Kühler entweicht, nach Abklingen der Reaktion noch 10–15 Min. bis zur neutralen Reaktion auf Lakmus unter Rückfluß gekocht → 2-Cyan-3-äthyl-2-methylpenten-3-säureäthylester. A: 81–87 %. – Die Methode ist allgemein anwendbar. (E. M. Hancock u. A. C. Cope, Org. Synth. 25, 44 (1945).)

**$\alpha$ -Acyl-lävulinsäureester**

s. 1, 648



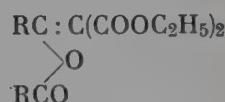
**$\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäureester**

s. 1, 649, 770



**Enollactone**

s. 1, 650



**$\beta$ . $\beta'$ -Diketocarbonsäureester, die zugleich  
 $\gamma$ -Diketone sind**

s. 1, 651

**$\beta$ -Arylisopropylamine aus ar. Aldehyden  
über Glycidsäureester**

Darzens-Reaktion

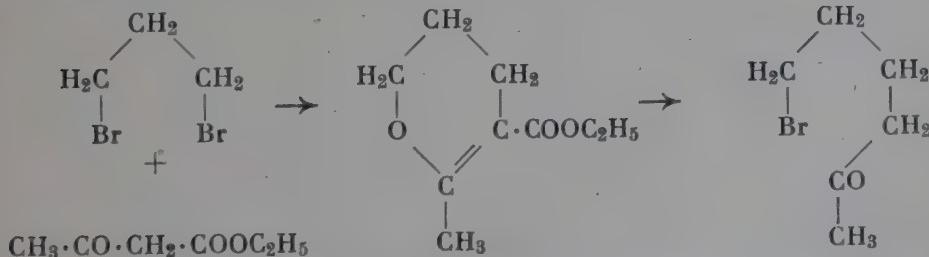
s. 1, 634



**Austausch von Brom gegen Acetyl  
Pyranring-Synthese und -Oeffnung**

Hal → CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

676.



1 Mol Acetessigester, 1 Mol Trimethylenbromid u. 2 Mol Na in Alk. 22 Stdn. auf 80–85° erhitzt → 2-Methyl-3-carbäthoxy-5,6-dihydro-pyran (A: 80 %) mit 48 %ig. HBr 4 Stdn. bei Zimmertemp. u. 3 Stdn. unter Sieden gerührt → 6-Bromhexan-2-on. A: 70 %. (E. P. Anderson, J. V. Crawford u. M. L. Sherrill, Am. Soc. 68, 1294 (1946).)

**Kalium-tert.-butylat**

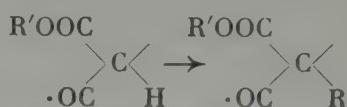
KOR

**Alkylierung von Ketonen**

COCH → COCR

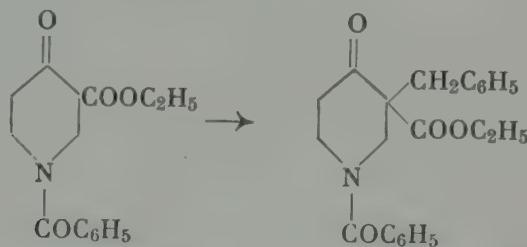
s. 2, 723/4

**Alkylierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäure-estern**



677. Im allgemeinen ist K-t-Butylat das beste Kondensationsmittel, besonders zur Alkylierung von  $\alpha$ -subst. Acetessigestern. Für spezielle Fälle können empfohlen werden: Na-Aethylat zur Alkylierung mit n-Butylhalogeniden, K-Aethylat zur Alkylierung mit i-Butyl- u. s-Butyl-jodiden, ferner Na, NaH o.  $\text{NaNH}_2$  in Dioxan. Alkyljodide reagieren schneller, geben aber nicht immer wesentlich bessere Ausbeuten. Die maximalen Ausbeuten betrugen bei n-Butylhalogeniden 80%, bei i-Butyl- u. s-Butyl-halogeniden 55—65%. (B. s. W. B. u. A. Renfrow, Am. Soc. 68, 1801 (1946).)

678.



1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-piperidon mit Benzylchlorid in einer Lsg. von K in tert.-Butylalkohol unter  $\text{N}_2$  10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Benzoyl-3-benzyl-3-carbäthoxy-4-piperidon. A: 88%. (G. Stork u. S. M. McElvain, Am. Soc. 68, 1053 (1946).)

*Natriumamid* $\text{NaNH}_2$ 

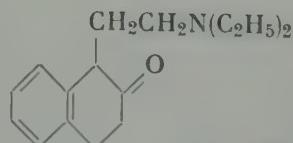
**Alkylierung von Ketonen**

s. 1, 655

 $\text{COCH} \rightarrow \text{COCR}$ 

**Aminoalkylierung**

679.



5 g  $\beta$ -Tetralon u. Diäthylaminoäthylchlorid in Toluol unter  $\text{N}_2$ , unterhalb  $35^\circ$  u. unter Rühren mit fein pulverisiertem  $\text{NaNH}_2$  versetzt, unter weiterem Rühren 5 Stdn. auf  $85^\circ$  erwärmt u. noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  6 g 2-Keto-1-( $\beta$ -diäthyl-aminoäthyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin. (W. B. s. J. A. Barltrop, Soc. 1946, 958; Methode s. Eisleb, B. 74, 1433 (1941).)

**Einführung von angularen Methylgruppen**  
s. 2, 725a

**Verzweigte Carbonsäuren**  
s. 2, 725

**Alkylierung von Nitrilen**

680.



Zu  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  (ausführliche Darst. aus Na in Ggw. von etwas  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (s. Original) unter Kühlung mit Trockeneis innerhalb 10 Min. Benzylcyanid gegeben, das Trockeneis-Bad entfernt, 15 Min. gerührt, schwefelfreies Toluol u. trockenen Ae. zugetropft,  $\text{NH}_3$  u. den größten Teil des Ae. abdampfen gelassen, zur warmen Lsg., evtl. unter Kühlung, innerhalb ca. 20 Min. Bromcyclohexan gegeben u. noch 2 Stdn. im Oelbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow \alpha$ -Cyclohexylphenylacetonitril. A: 65—77%. (E. M. Hancock u. A. C. Cope, Org. Synth. 25, 25 (1945). S. a. G. Newberg u. W. Webster, Soc. 1947, 738; C. H. Tilford, Am. Soc. 69, 2902 (1947).

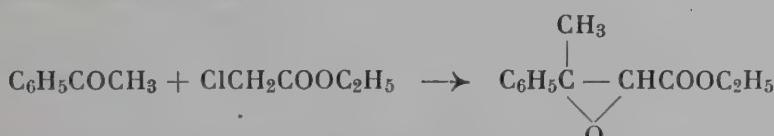
s. 1, 656; s. a. E. C. Horning, M. G. Horning u. E. J. Platt, Am. Soc. 70, 2072 (1948)

**Acetylenecarbonsäuren**

s. 1, 654

**Glycidsäureester aus Ketonen und  $\alpha$ -Halogencarbonsäureestern  
Darzens-Claisen-Reaktion**

681.



Acetophenon u. Chloressigsäureäthylester in Bzl. unter Röhren bei 15 bis 20° innerhalb 2 Stdn. mit fein pulverisiertem  $\text{NaNH}_2$  versetzt u. noch 2 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt  $\rightarrow \beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-glycidicäure-äthylester (Ausg. f. 77). A: 62—64%. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 24, 82 (1944).)

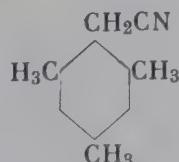
**Natriumcyanid****Nitrile aus Halogeniden**

682.



Eine wss. Lsg. von NaCN unter kräftigem Röhren innerhalb 15 Min. mit einer Lsg. von  $\beta$ -Aethoxyäthylbromid (Darst. s. 465) in 95% ig. Alk. versetzt u. unter weiterem Röhren 10 Stdn. gelinde gekocht  $\rightarrow \beta$ -Aethoxypropionitril. A: 52—58%. (G. C. Harrison u. H. Diehl, Org. Synth. 23, 33 (1943).)

683.



Zu einer Lsg. von NaCN in W.-Alk. unter Röhren u. Erhitzen im sd. Wasserbad langsam  $\alpha^2$ -Chlorisodurol (Darst. s. 653) gegeben u. weitere 3 Stdn. erhitzt u. gerührt  $\rightarrow$  Mesitylacetonitril (Ausg. f. 196). A: 89—93%. (W. B. s. R. C. Fuson u. N. Rabjohn, Org. Synth. 25, 65 1945).)

s. a. 1, 657

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH}$

s. 2, 726

**Carbonsäuren aus Halogeniden**

$\text{Hal} \rightarrow \text{COOH}$

s. 1, 658

*Kaliumcyanid*

*KCN*

s. 2, 727

*Kaliumjodid*

*KJ*

**Nitrile aus Halogeniden**

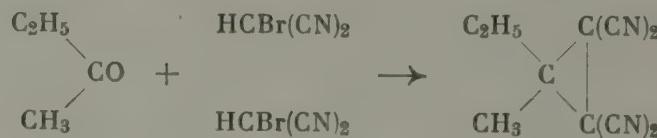
$\text{Hal} \rightarrow \text{CN}$

s. 3, 687

**Tetracyan-cyclopropane aus Oxoverbindungen**

○

684.



Monobrommalononitril kann mit Ketonen u. Aldehyden unter Einwirkung von KJ zu Tetracyan-cyclopropanen kondensiert werden. B: Monobrommalononitril u. Methyläthylketon mit KJ in Alk.-W.  $\rightarrow$  3-Methyl-3-äthyl-1,1,2,2-tetracyan-cyclopropan. A: 68%. (W. B. s. S. Wideqvist, Ark. Kemi 20 B, Nr. 4 (1945).)

*Triäthylamin*

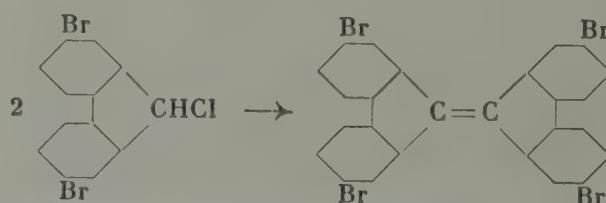
$N(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

**Aethylenderivate aus Halogeniden**

$2 \text{RHHal} \rightarrow \text{R:R}$

**Dimerisierung**

685.



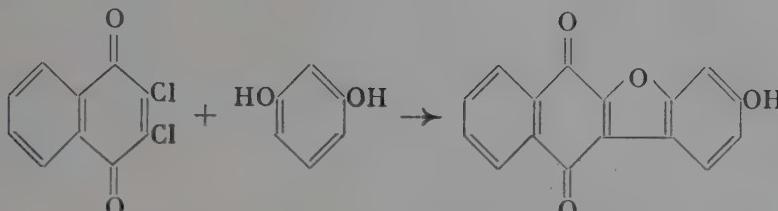
Eine Lsg. von 2 g 2,7-Dibrom-9-chlorfluoren in Nitromethan mit Triäthylamin im Einschlußrohr 1 Stde. auf 100° erhitzt  $\rightarrow$  1,63 g 2,7,2',7'-Tetrabromdibiphenylenäthylen. — Die Verwendung von alkoh. NaOH oder Triäthylamin in Isoamyläther war unbefriedigend. (L. A. Pinck u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 68, 2014 (1946).)

*Pyridin**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N***Furanring-Synthese**

s. 1, 659

**Brasanring**

686.



45 g 2,3-Dichlornaphthoquinon u. Resorcin in Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  40 g 3-Oxybrasanchinon. — Damit sich nicht nur ein Aryläther, sondern ein Furanring bildet, muß die o-Stellung zur Hydroxylgruppe genügend reaktionsfähig sein. (W. B. s. B. Eistert, Chem. B. 80, 47 (1947).)

*Kupfer**Cu***Diaryle aus Arylhalogeniden**2 ArHal  $\rightarrow$  Ar·Ar

s. 1, 660—2; s. a. W. Davey, R. W. Latter, Soc. 1947, 264

*Kupfercyanid**CuCN***Nitrile aus Halogeniden**Hal  $\rightarrow$  CN

687.



Allylchlorid mit CuCN u. KJ unter Wasserausschluß, Röhren u. Rückfluß ca. 7 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  Allylcyanid (Ausg. f. 198). A: 79—84%. (C. W. Smith u. H. R. Snyder, Org. Synth. 24, 97 (1944).)

s. a. 2, 728

**Rosenmund-von Braunsche Nitril-synthese**

688.

9-Bromphenanthren unter Röhren bei 250° mit CuCN versetzt, 15 Min. bis zum Einsetzen der Reaktion auf 280° erhitzt, ohne weiteres Erhitzen, aber unter Röhren innerhalb 15 Minuten nochmals mit CuCN versetzt u. noch  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt  $\rightarrow$  9-Cyanphenanthren. A: 87%. (M. A. Goldberg, E. P. Ordas u. G. Carsch, Am. Soc. 69, 260 (1947).)

s. a. 1, 663—6

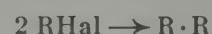
**Amidine aus Halogeniden über Nitrile**

s. 2, 729

Hal  $\rightarrow$  C

**Acylycyanide aus Carbonsäurechloriden**689.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCN}$ 

Benzoylchlorid mit CuCN unter gelegentlichem kräftigem Schütteln 1½ Stdn. auf 220—230° Oelbadtemp. erhitzt → Benzoylcyanid (Ausg. f. 197). A: 60—65%. (T. S. Oakwood u. C. A. Weisgerber, Org. Synth. 24, 14 (1944).)

*Silber**Ag***Dimerisierung unter Halogenabspaltung**

s. 1, 699

*Magnesium**Mg***Synthese von Kohlenwasserstoffen****Dimerisierung**

s. 1, 668

**Phenanthrenring-Synthese**

s. 2, 730

**Synthesen mit  $\alpha$ -Alkoxyhalogeniden**

s. 1, 775

**Olefinketten-Synthese**

s. 2, 731

**Ungesättigte Fettsäuren**

s. 2, 821

**Arylierung über Aether**

690. MgBr +  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow$  CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>

n-Octylallylläther mit konz. Phenyl-Mg-bromid-Lsg. 6 Stdn. auf 75° erwärmt → Allylbenzol. A: 85%. (A. 557, 46.) — 1-Phenylnaphthyläther u. Phenyl-Na, aus Chlorbenzol u. Na. in Bzl. 5 Stdn. geschüttelt u. dann 6 Stdn. auf 70° erwärmt → 2-Phenyl-1-naphtol. Roh-A: 63%. (A. 557, 25.) (W. B. s. A. Lüttringhaus u. a., A. 557, 25, 46 (1945); C. A. 40, 5417, 8; s. a. die folgenden Arbeiten.)

**Kohlenwasserstoffe aus Tosylaten**

691. Br +  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl

2-Bromthiophen mit Mg in Ae. u. hierauf mit  $\beta$ -Chloräthyl-p-toluolsulfonat umgesetzt →  $\beta$ -(2-Thienyl)-äthylchlorid. A: 71,4%. (F. F. Blicke u. F. Leonard, Am. Soc. 68, 1934 (1946). Methode s. S. S. Rosander u. C. S. Marvel, Am. Soc. 50, 1491 (1928).)

**Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**

←

s. 1, 669

**Aethylenderivate aus Ketonen**

CO → C:C

s. 1, 753; 637

**Methylenverbindungen**

s. 2, 659

**p-subst. Aryläthylene**

s. 1, 670

**Homologe Anthracene aus Anthrachinonen**

s. 1, 671

**Prim. Alkohole**J → CH<sub>2</sub>OH**Austausch von Jod gegen Oxymethyl**

s. 2, 732

**Tiffeneau-Umlagerung**

←

s. 1, 672; s. a. M. Mousseron u. Nguyen-Phuoc-Du, Bl. 1948, 91

**Subst. β-Aethylalkohole**Hal → CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH**Synthesen mit Aethylenoxyd**

s. 1, 673—6; 2, 733

**Zusatz eines Aktivators**

s. 1, 674; s. a. T. W. Jezierski, Roczniki Chem. 20, 47 (1946); C. A. 42, 1910 d.

**Aldehyde**

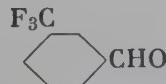
Hal → CHO

**mit Orthoameisensäureester**

s. 1, 683

**mit Methylformanilid**

692.



Zu m-Trifluormethylphenyl-Mg-bromid aus m-Brombenzotrifluorid u. Mg in Ae. innerhalb 3 Min. unter Eiskühlung N-Methylformanilid gegeben, 3 Stdn. weitergerührt u. durch vorsichtiges Zugeben von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert → m-Trifluormethylbenzaldehyd. A: 51,8%. (W. B. s. H. Gilman u. a., Am. Soc. 68, 426 (1946).)

**Ketone aus Carbonsäureanhydriden**

CO·O·OC → COR

s. 2, 734

**Ketone aus Carbonsäurechloriden**

COCl → COR

s. 2, 735

**Acylierung von β-Ketocarbonsäureestern**

s. 1, 688

**Acylierung von Malonsäureestern**  
s. 3, 739

**Benzile aus Carbonsäurechloriden**  
**Dimerisierung**  
s. 1, 684



**Carbonsäuren**

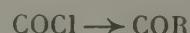


693. 3-Brom-p-cymol in Mg in trockenem Ae. behandelt u. hierauf innerhalb 9 Stdn. Trockeneis zugegeben → 3-Methyl-6-isopropylbenzoesäure. A: 56%. — Die Verwendung von Trockeneis ist eine bequeme Carboxylierungsmethode als die Verwendung von  $\text{CO}_2$ -Gas unter Druck. (C. T. Lester u. C. F. Bailey, Am. Soc. 68, 375 (1946).)  
s. a. 1, 685/6

**Zink/Kupfer**



**Ketone aus Carbonsäurechloriden**  
s. 2, 736



**Zinkalkyle**



**Ketone aus Carbonsäuren  
über Carbonsäurechloride**  
s. 1, 695

**Zinkalkylhalogenide**



s. 1, 696

**Ketone aus Carbonsäureanhydriden**  
s. 1, 697



**Zinkchlorid**



**Ketone aus Carbonsäurechloriden**  
s. 2, 738; s. a. A. B. Kuchkarov u. I. P. Tsukavanik, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 18, 320 (1948)



**Cumaran- bzw. Chromanderivate aus  
zweiwertigen Phenolen**  
s. 1, 698

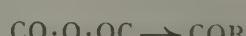


**Tokopherol-Synthese**  
s. 2, 739

**Cadmium**

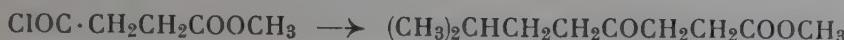


**Ketone und Ketocarbonsäuren aus  
Carbonsäureanhydriden**  
s. 2, 740



**Ketone aus Carbonsäurechloriden**COCl  $\rightarrow$  COR

694.



Einfache u. subst. Ketone, außer solche mit hochaktiver Ketogruppe, können aus Carbonsäurechloriden u. Cd-Alkylen mit Ausbeuten von 50—84% dargestellt werden. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Bzl., dagegen nicht Dibutyläther. Di-sek.-alkyl-Cd gibt schlechte Ausbeuten. — B: Isoamyl-Mg-bromid aus Mg u. Isoamylbromid mit  $\text{CdCl}_2$  in Ae. 30—35 Min. unter Rückfluß gekocht, den Ae. durch Bzl. ersetzt,  $\beta$ -Carbomethoxypropionylchlorid zugegeben u. noch 1 Stde. unter Rühren u. Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-Keto-7-methyl-octansäuremethylester. A: 78,7%. (W. B. s. J. Cason, Am. Soc. 68, 2078 (1946). S. a. W. G. Dauben, J. org. Chem. 13, 313 (1948).

*Quecksilber*

Hg

**Dimerisierung unter Halogenabspaltung**2 RHal  $\rightarrow$  R·R

s. 1, 699

*Amalgamiertes Aluminium*

Al,Hg

**Alkylierung von Isocyclen**ArH  $\rightarrow$  ArR

s. 1, 700

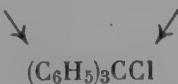
*Aluminiumchlorid*AlCl<sub>3</sub> *$\omega$ -Chlorallylisocyclen*

s. 1, 701/2

**Triarylverbindungen**

←

695.



Trockenes, thiophenfreies Benzol u. trockenen, schwefelfreien  $\text{CCl}_4$  unter Eiskühlung allmählich innerhalb 1½ Stdn. mit  $\text{AlCl}_3$  versetzt, ohne daß die Reaktionsmischung ins Kochen kommt, nach weiteren 15 Min. das Eisbad entfernt u. nach Aufhören der Wärmeentwicklung ca. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung aufhört  $\rightarrow$  Triphenylchlormethan. A: 70—85%. Bei der Aufarbeitung muß mit Acetylchlorid behandelt werden, um das leicht entstehende Triphenylcarbinol (s. a. CC Hal. 562) in das Chlorid zurückzuverwandeln. (C. R. Hauser u. B. E. Hudson, jr., Org. Synth. 23, 102 (1943).)

**Oxindol-Ringschluß**

○

s. 2, 741

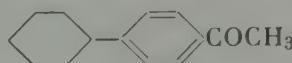
**Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne**H  $\rightarrow$  CHO**Gattermann-Koch-Synthese**

696. Die äquimolekulare Mischung von CO- u. HCl-Gas, die zur Reaktion mit ar. Kohlenwasserstoffen in Ggw. von Cu- oder Al-Chlorid gebraucht wird, um ar. Aldehyde zu bilden, kann leicht durch tropfenweises Zugeben von Chlorsulfonsäure zu wasserfreier oder technischer (96—98%ig.) Ameisensäure bei Zimmertemp. erhalten werden. (L. Bert, C. r. 221, 77 (1945).)

### Ketonsynthesen nach Friedel-Crafts

$\text{RH} \rightarrow \text{RCOR}'$

697.



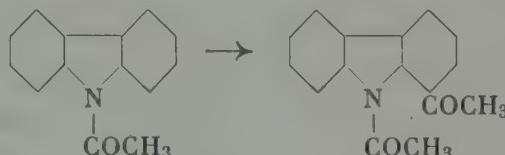
Die Modifikation der Friedel-Craftsschen Synthese nach Perrier, B. 33, 815 (1900), wobei der Kohlenwasserstoff zu einem vorgebildeten Komplex von  $\text{AlCl}_3$  u. dem Säurechlorid gegeben wird, ist dem üblichen Verfahren überlegen, weil sie einfacher u. schneller ist, weniger Harze u. bessere Ausbeuten gibt. — B: Zu einer Suspension von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  unter kräftigem Rühren u. Eiskühlung innerhalb 15 Min. Acetylchlorid gegeben, hierauf unterhalb 5° innerhalb 3 Stdn. Cyclohexylbenzol zugetropft u. eine weitere Stde. gerührt  $\rightarrow$  p-Cyclohexylacetophenon. A: 91%. (W. B. s. D. T. Mowry, M. Renoll u. W. F. Huber, Am. Soc. 68, 1105 (1946).)

698.



Zu Bromacetylchlorid in frisch dest.  $\text{CS}_2$  unter Röhren u. Kühlen mit Eis- $\text{CaCl}_2$ , wasserfreies  $\text{AlCl}_3$ , hierauf tropfenweise Guajacol gegeben, 1 Stde. bei tiefer Temp. u. 6 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt  $\rightarrow$  4-Bromacetylguajacol. A: 75%. — Beim Arbeiten unter Kühlung findet keine Demethylierung statt. (B. Riegel u. H. Wittcoff, Am. Soc. 68, 1913 (1946), C. A. 41, 3099 h.)

699.



9-Acetylcarbazol mit Acetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in Ggw. von  $\text{CaBr}_2$  oder  $\text{MgBr}_2$  in  $\text{CS}_2$  unter Kühlung zusammengebracht u. dann 2 Stdn. auf 55—60° erwärmt  $\rightarrow$  1,9-Diacetylcarbazol. A: 80—84%. — Die Ggw. von Bromiden, besonders der 2. u. 3. Elementgruppe, begünstigt die Reaktion, vor allem, wenn gewöhnliches, nicht sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  verwendet wird. (W. B. s. A. A. Berlin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 14, 1096 (1944); C. A. 40, 4054, 8.)

700.



Zu einer Lsg. von 4-Methylimidazolon-2 u.  $\omega$ -Carbäthoxyvalerylchlorid in Nitrobenzol allmählich unter Rühren u. Kühlen wasserfreies  $AlCl_3$  gegeben u. 5 Stdn. auf 65° erwärmt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hat → 4-Methyl-5-( $\omega$ -carbäthoxyvaleryl)-imidazolon-2. A: 61,9%. (W. B. s. R. Duschinsky u. L. A. Dolan, Am. Soc. 67, 2079 (1945).)

s. a. 1, 703/4, 707-9; 2, 742, 744-8

**Orientierung bei der Acylierung  
von Phenol u. bei der Umlagerung  
von Phenoestern**

s. 1, 705

**Acylierbarkeit des Benzolkerns  
der Indole u. Chinoline**

s. 1, 706

**Acylhydrochinonäther**

s. 1, 710

**Benzoylbenzoësäureester**

s. 2, 743

**Einführung der Gruppen  $COCOOH$ ,  
 $CHOHCOR$  u.  $CH_2COOH$  in ar. Kerne**

s. 1, 712

**Oxydativer Ringschluß bei  
Friedel-Crafts-Reaktionen**

s. 2, 749



**Zinn(IV)-chlorid**

$SnCl_4$

**Ketone aus Carbonsäurechloriden**

$COCl \rightarrow COR$

s. 2, 751

**Eisen(III)-chlorid**

$FeCl_3$

**Ketonsynthese**

$ArH \rightarrow ArCOR$

s. 2, 746

**Eisen(III)-chlorid/Magnesium**

$FeCl_3/Mg$

**Dimerisierung von Halogeniden**

$2 RHal \rightarrow R \cdot R$

s. 1, 668

**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Einführung der Carboxylgruppe in  
den Pyrazolring**

$H \rightarrow COOH$

s. 1, 530

**Schwefel↑****CC↑S***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Aethylenderivate aus Sulfonen**

s. 1, 615

←

**Cyclohexenring über Sulfone**

s. 1, 713

**Nitrile aus Aldehyd-bisulfit-verbindungen****Aufbau um 1 C-Atom**

s. 2, 752

*Kaliumcarbonat**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>***Thiazincyanine**

s. 2, 753

←

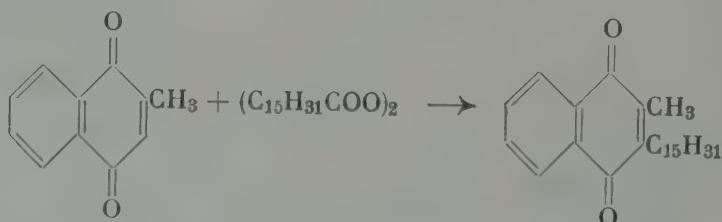
*Pyridin**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N***Cyanine**

s. 1, 714

**Kohlenstoff↑****CC↑C***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Alkylierung von p-Chinonen mit Acylperoxyden**

←

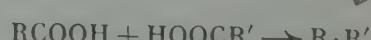
701.



Di-palmitoylperoxyd u. 2-Methylnaphtochinon in Ligroin unter Rühren bis zur Lsg. allmählich auf 90° u. nach 1 Stde. 30 Min. auf 100° erhitzt → 2-Methyl-3-pentadecyl-1,4-naphtochinon. A: 60%. (W. B. s. L. F. Fieser u. A. E. Oxford, Am. Soc. 64, 2060 (1942). S. a. Am. Soc. 69, 2338 (1947).)

**Elektrolyse****Ketone aus Carbonsäuren nach Kolbe**

s. 1, 715/6



↖

*Natronlauge**NaOH***Thioindoxylsynthese**

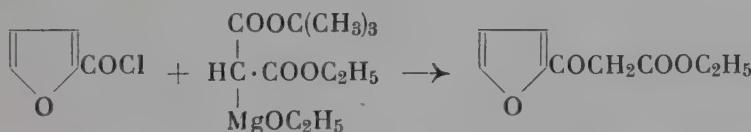
s. 1, 717

*Natriumalkoholat**NaOR***C-Acyl-Austausch**

Zu einer Lsg. von Na in abs. Alk. Acetessigester gegeben, unter anfänglichem Rühren, im Wasserstrahlvakuum, u. schließlich durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad bei 2 mm den Alk. vollständig entfernt, zu dem auf Zimmertemp. abgekühlten Rückstand Benzoesäureäthylester gegeben, 6 Stdn. auf 140—150° u. innerhalb einer weiteren Stde. auf 180° erhitzt, wobei ein Teil destilliert → Benzoylessigsäureäthylester. A: 50—55%. (S. M. McElvain u. K. H. Weber, Org. Synth. 23, 35 (1943).)

*Magnesium**Mg* **$\beta$ -Ketocarbonsäureester aus Carbonsäure-chloriden**

703.



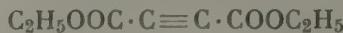
Aethyl-t-butylmalonat mit Mg-Aethylat in Ae. in das Aethoxy-Mg-Derivat übergeführt, hierauf 2-Furoylchlorid in Ae. zugegeben, 15 Min. unter Rückfluß gekocht, unter Kühlung mit W. versetzt, ausgeäthert, den Ae.-Rückstand in trockenem Bzl. aufgenommen, das W. durch Destillation vollständig entfernt u. mit Toluolsulfonsäure 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht → 2-Furoyl-essigsäure-äthylester. A: 70%. (W. B. s. D. S. Breslow, E. Baumgarten u. C. R. Hauser, Am. Soc. 66, 1286 (1944); s. a. G. W. Anderson u. a., Am. Soc. 67, 2197 (1945), wo weitere 5 Methoden zur Darst. von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern angegeben sind, von denen diese Methode die beste ist, wenn nur kleine Mengen gebraucht werden.)

*Chromsäure**CrO<sub>3</sub>***Ketone aus 2 Alkohol- oder Aldehydmolekülen oder aus Aldolen**

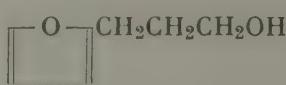
s. 1, 718; s. a. Am. Soc. 68, 716 (1946)

*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Acetylenedicarbonsäureester-Synthesen**

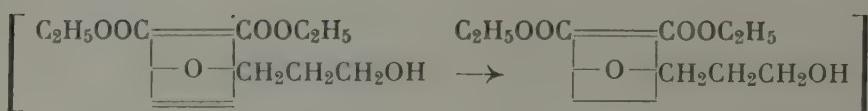
704.



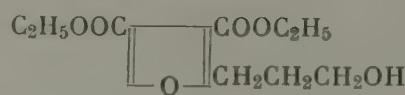
+



↙



↙



2-Furanpropanol u. Acetylendicarbonsäure-diäthylester 12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, das entstandene Additionsprodukt in Aethylacetat mit Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator (s. Schmidt, B. 52, 409 (1919)) bis zur Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> hydriert, filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt u. den Rückstand bei 190—200°/12 mm Aethylen abgespalten → 3,4-Dicarbäthoxy-2-furanpropanol. A: 72%. (K. Hofmann u. a., Am. Soc. 69, 191 (1947). Methode s. K. Alder u. H. F. Rickert, B. 70, 1354 (1937).)

## Abgabe

**Wasserstoff ↑**

**CC↑H**

*Lithium*

*Li*

**Acetylenalkohole**

s. 1, 719

**C≡C·C(OH)**

*Aluminiumchlorid*

*AlCl<sub>3</sub>*

**Chrysene**

○

s. 1, 720

*Aluminiumchlorid/Natriumchlorid*

*AlCl<sub>3</sub>/NaCl*

**Fluoren-Ringschluß nach Scholl**

s. 2, 754

*Chloranil***Dehydrierung**

s. 1, 724/5; 2, 755/6

←

*N-Bromsuccinimid*

←

s. 1, 726; 2, 757/8

**Abbau von Gallensäuren-Seitenketten  
zu Methylketonen**

s. 2, 759

**Dehydrierung in der Seitenkette unter  
Schutz der Kerndoppelbindung**

s. 2, 760

*Bleioxyd*

PbO

**Chinolinring-Synthese**

○

s. 2, 761

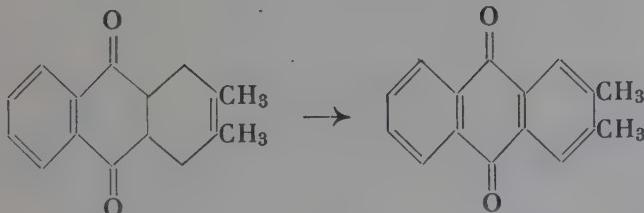
*Bleitetraacetat*Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>

s. 1, 534

CHCH → C:C

*Sauerstoff*O<sub>2</sub>

705.

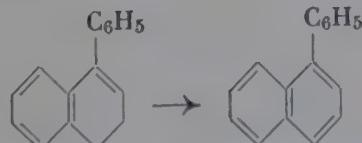


2,3-Dimethyl-tetrahydroanthrachinon (Darst. s. 576) in 5%ig. alkoh. KOH gelöst und 24 Stdn. Luft durchgeleitet → 2,3-Dimethylanthrachinon. A: 94—96%. C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 37 (1942).)

*Schwefel*

S

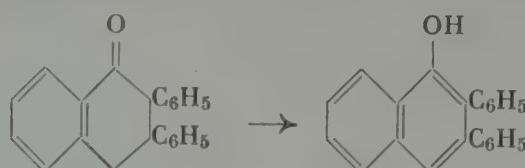
706.



1-Phenyldialin (Darst. s. 637) u. pulverisierten Schwefel im Metallbad 30 Min. auf 250—270° Badtemp. erhitzt → 1-Phenylnaphtalin. A: 91—94%. (R. Weiß, Org. Synth. 24, 84 (1944).)

**Phenole aus Ringketonen**

707.



2,3-Diphenyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin u. Schwefel 10 Min. auf 250° erhitzt u. hierauf die Temp. innerhalb 30 Min. auf 300° erhöht → 2,3-Diphenyl-1-naphtol. A: 95%. (F. Bergmann u. J. Szmuszkovic, Am. Soc. 68, 1662 (1946).)  
s. a. 1, 668, 721

**Ersatz von Selen durch Schwefel  
als Dehydrierungsmittel**  
s. 1, 721

*Selen*

s. 1, 397, 723; 2, 762

*Se**Chromoxyd-Aluminiumoxyd**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***Aethylenderivate**

708. Aethylbenzol in Bzl. bei Atmosphärendruck u. 581° über einen Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet → Styrol. A: pro Passage 34,8%. Gesamtausbeute: 89,7%. (W. Einzelheiten des Verfahrens s. J. M. Mavity, E. E. Zetterholm u. G. L. Hervert, Ind. Eng. Chem. 38, 829 (1946).)

*Mangandioxyd**MnO<sub>2</sub>***Polyarylkkondensation**

s. 1, 727

○

*Brom**Br<sub>2</sub>***Dehydrierung**

s. 5442 a

CHCH → C:C

*Nickel**Ni***Pyrrole aus Pyrrolinen**

s. 1, 397

*Palladium**Pd*

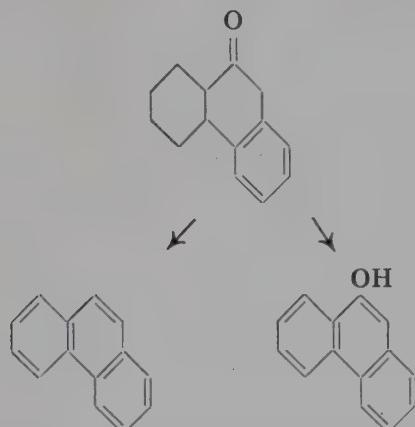
s. 1, 728; s. a. V. Harley, C. r. 224, 568 (1947)

**Phenole aus Ringketonen**

s. 2, 766

**Palladium-Kohle****Pd-C****Phenole u. ar. Kohlenwasserstoffe aus Ringketonen**

709.



α-9-Keto-4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydrophenanthren mit 30% ig. Pd-Kohle, nach Linstead u. Thomas, Soc. 1940, 1127, unter N<sub>2</sub>

40 Min. auf 280–300° erhitzt →	in p-Cymol 26 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 9-Phenanthrol. Roh-A: 57%.
Phenanthren. Roh-A: 73%.	

(C. D. Gutsche u. W. S. Johnson, Am. Soc. 68, 2239 (1946). Phenole in A. von über 80% s. E. C. u. M. G. Horning, Am. Soc. 69, 1359 (1947).) s. a. 1, 729–31, 761; 2, 765

**Schwerdehydrierbare Verbindungen**

s. 2, 763

**Azulene**

s. 2, 764

**Platin-Kohle****Pt-C**

s. 2, 767

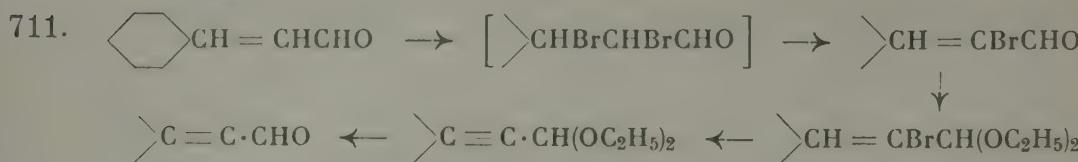
**gleichzeitig Ringerweiterung**

s. 1, 732

**Ueber Zwischenprodukte****ü. Z.****Acetylen- aus Aethylenderivaten  
über Dibromide**

CH : CH → C : C

710. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH = CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHBrCHBrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C ≡ CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
Trans-Stilben mit Br<sub>2</sub> in Ae. unter gutem Rühren innerhalb ca. 1 Stde. umgesetzt → Stilben-dibromid (A: 77–81%) allmählich zu einer Lsg. von KOH in abs. Alk. gegeben u. 24 Stdn. bei 130–140° Oelbadtemp. unter Rückfluß gekocht → Diphenylacetylen. A: 66 bis 69%. (L. I. Smith u. M. M. Falkof, Org. Synth. 22, 50 (1942).)

**Acetale**

Zimtaldehyd u. Essigsäure unter kräftigem Rühren u. Kühlen mit kaltem W. mit Br<sub>2</sub>, anschließend mit wasserfreiem Na-Carbonat versetzt u. nach Aufhören der Gasentwicklung  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Bromzimtaldehyd (A: 75—85%) mit Orthoameisensäureäthylester u. etwas NH<sub>4</sub>-Chlorid in abs. Alk. 30 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Bromzimtaldehyd-acetal (A: 82—86%) mit einer Lsg. von KOH in abs. Alk. 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Phenylpropargylaldehyd-acetal (A: 80—86%) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter gelegentlichem Schütteln  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  Phenylpropargylaldehyd (A: 70—81%). (C. F. H. Allen u. C. O. Edens, jr., Org. Synth. 25, 92 (1945).)

**Acetylenkarbonsäuren**

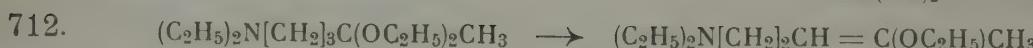
S. H. Adkins u. R. F. Burks, jr., Org. Synth. 27, 76 (1947)

**Sauerstoff ↑**

CC ↑ O

**Ohne Hilfsstoffe**

o. H.

**Enoläther aus Acetalen**CHC(OR)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  C:C(OR)

23 g 5-Diäthylaminopentanon-2-diäthylacetal auf 170—190° erhitzt  $\rightarrow$  18 g 5-Diäthylamino-2-äthoxypenten-2 (Ausg. f. 300). (Den-itsu Shihō, J. Chem. Soc. Japan 65, 135 (1944); C. A. 41, 3799 i.)

**Thermische Spaltung**CHC(OAc)  $\rightarrow$  C:C**Aethylenderivate aus Acetaten**

s. 2, 768. S. a. J. P. W. Houtman, J. van Steens u. P. M. Heertjes, R. 65, 781 (1946); E. M. Filachinone u. a., Am. Soc. 70, 526 (1948)

**Aethylenderivate aus Fettsäureestern**

s. 1, 733, 781

**Dehydratisierung über Fettsäureester**CHC(OH)  $\rightarrow$  C:C

s. 1, 734/5

**Aethylenderivate aus Benzoaten**CHC(OBz)  $\rightarrow$  C:C

s. 1, 736

**Dehydratisierung über Benzoate**CHC(OH)  $\rightarrow$  C:C

s. 2, 804

**Dehydratisierung über Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester**



s. 1, 738

**Aethylenderivate aus Acetoxyderivaten über Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester**



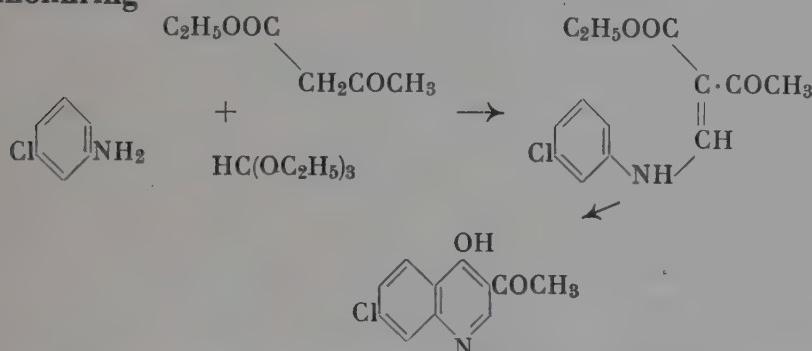
s. 2, 806

**Dehydratisierung über Xanthate nach Tschugaeff**

s. 1, 737; s. a. R. Adams u. a., Am. Soc. 70, 664 (1948)

**Chinolinring**

713.

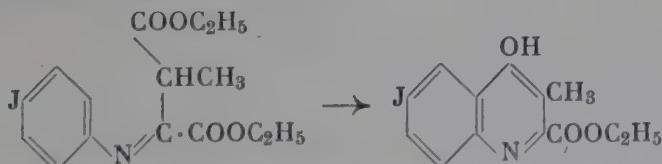


Orthoameisensäureäthylester reagiert mit ar. Aminen u. Verbindungen mit einer aktiven Methylengruppe in der Hitze zu  $\alpha$ -subst.  $\beta$ -Anilinoacrylsäureestern. Die Ausbeuten richten sich nach der Aktivität der Methylengruppe. Die Reaktionsprodukte dienen zur Synthese von 4-Oxychinolinen, die, je nach dem Acrylsäureester, mit sehr verschiedenen Ausbeuten erhalten werden.

B: Aequimolare Mengen Orthoameisensäureäthylester, m-Chloranilin u. Acetessigsäure-äthylester auf 160–165° erhitzt, bis die berechnete Menge Alkohol überdestilliert war →  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -(m-chloranilino)-acrylsäureäthylester (A: 79%) zu heißem Diphenyläther gegeben u. einige Stdn. unter Rückfluß gekocht → 3-Acetyl-4-oxy-7-chlorchinolin (A: 90,5%). (W. B. s. R. Snyder u. R. E Jones, Am. Soc. 68, 1253 (1946).)

**Conrad-Limpach-Synthese**

714.

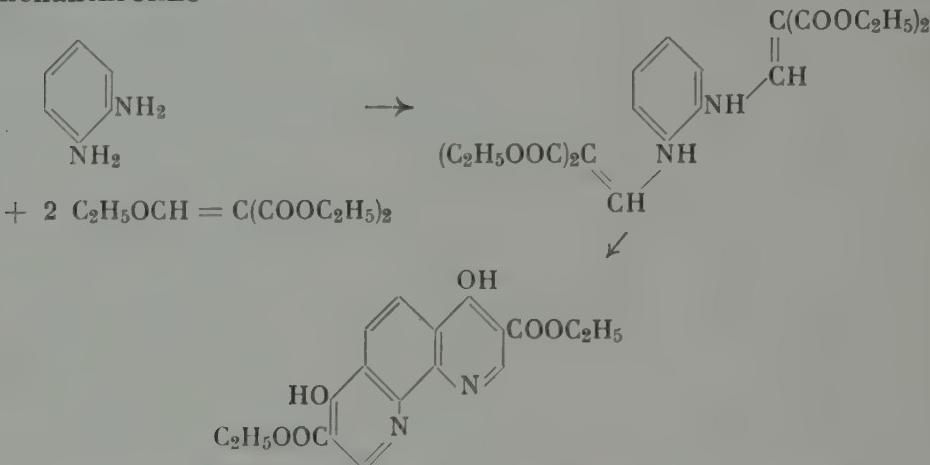


Jodaniline u. Aethoxalylpropionat geben mit 76–90% Ausbeute Azomethine, wobei es für die Ausbeute kaum eine Rolle spielt, ob die Reaktion ohne Lösungsmittel oder in Methylenchlorid oder Eisessig ausgeführt wird. Der Ringschluß der Azomethine zu Chinolinen wird in Diphenyläther oder Dowtherm-A bei 240–250° ausgeführt. — B: 6-Jod-3-methyl-4-oxy-chinolin-2-carbonsäureäthylester. A: 82%. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J.

Holland, Am. Soc. 68, 1241 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD. S. a. G. B. Bachmann u. J. W. Wetzel, J. org. Chem. 11, 454 (1946).)

### Phenanthroline

715.



*o*-Phenyldiamin u. Aethoxymethylen-malonsäure-diäthylester 4 Std. auf dem Dampfbad erhitzt → *o*-Bis-( $\beta$ -dicarbäthoxyvinylamino)-benzol (A: 79%) innerhalb 5 Min. zu kochendem Diphenyläther gegeben u. weitere 25 Min. unter Rückfluß gekocht → 3,8-Dicarbäthoxy-4,7-dioxy-1,10-phenanthrolin (A: 93%). (W. B. s. H. R. Snyder u. G. E. Freier, Am. Soc. 68, 1320 (1946). Cholinringsynthese s. a. B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD., G. F. Duffin, J. D. Kendall, Soc. 1948, 893.)

Natrium

Na

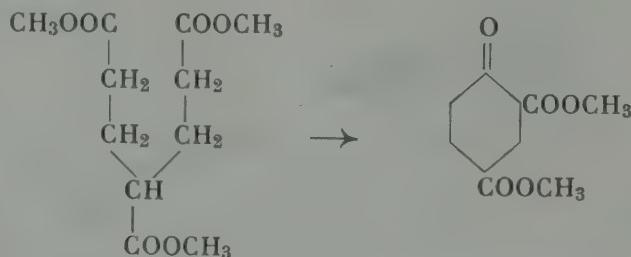
### Abspaltung von Methoxyl Anthracene

s. 1, 739

←

### Dieckmann-Kondensation

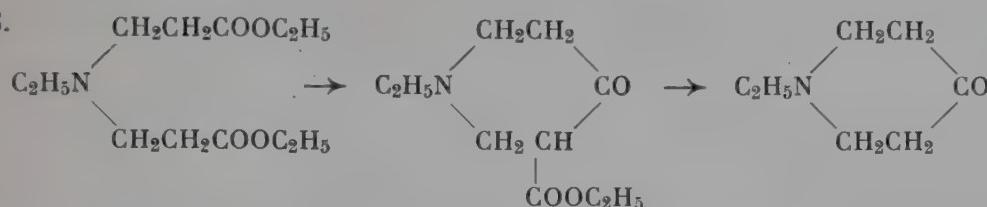
716.



Eine Mischung von Pentan-1,3,5-tricarbonsäuretrimethylester, Na-Pulver, wasserfreiem Bzl. u. einer Spur Methanol auf dem Dampfbad 8 Std. unter Rückfluß gekocht → Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäuredimethylester. A: 88%. (H. T. Openshaw u. R. Robinson, Soc. 1946, 912.)

**Piperidinring**

717./8.



Bis-(2-carbethoxyethyl)-äthylamin unter kräftigem Rühren zu Na in kochendem Xylool in Ggw. von etwas Alk. so zugegeben, daß gelindes Sieden aufrechterhalten wurde, hierauf eine weitere Stde. unter Rückfluß gekocht, aufgearbeitet u. das resultierende 1-Aethyl-3-carbethoxy-4-piperidon in HCl ca. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 1-Aethyl-4-piperidon-hydrochlorid. A: 82—87%. (R. C. Fuson, W. E. Parham u. L. J. Reed, Am. Soc. 68, 1239 (1946).)

**Chromane**

s. 2, 769

*Kalilauge***Dehydratisierung**

KOH

CHC(OH) → C:C

719.



2-(4-Phenoxyphenyl)-äthanol mit Kaliumhydroxyd-Plätzchen bei ca. 225° u. 3—4 mm Druck umgesetzt → 4-Phenoxystyrol. A: 77%. (Beschreibung der Apparatur u. w. B. s. R. L. Frank u. a., Am. Soc. 68, 1365 (1946).) Vinylthiophene s. J. W. Schick u. H. D. Hartough, Am. Soc. 70, 1646 (1948).

**Aethylenderivate aus Acetaten**

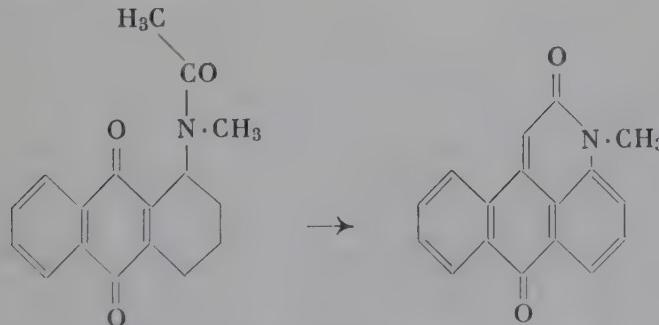
CHC(OAc) → C:C

s. 1, 741

**Anthrapyridone**

○

720.



N-Acetyl-1-methylaminoanthracen-9-one bei 110—120° in Aethylenglykolmonäthyläther gelöst u. mit KOH in etwas W. versetzt → 3-Methylanthrapyridone. A: 93%. — 1-Nitro-3-methylanthrapyridone kön-

nen aus N-Haloacetyl-1-methylaminoanthrachinon mit  $\text{NaNO}_2$  in warmem Aethylenglykolmonoäthylester-W. erhalten werden. (W. B. s. C. F. H. Allen u. C. V. Wilson, J. org. Chem. 10, 594 (1945).)

*Natrium/Alkohol**NaOR***Aethylenderivate aus Schwefelsäure-estern bei Steroiden**

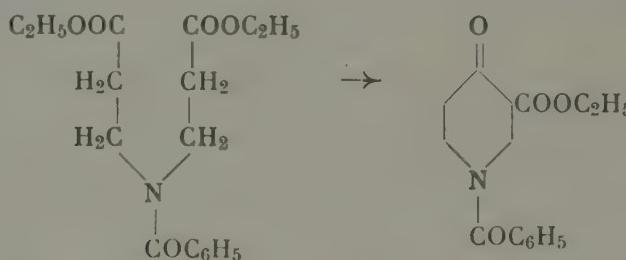
s. 1, 740

**Dieckmann-Kondensation****Isocyclen**

s. 1, 560; 2, 771

**Piperidinring**

721.



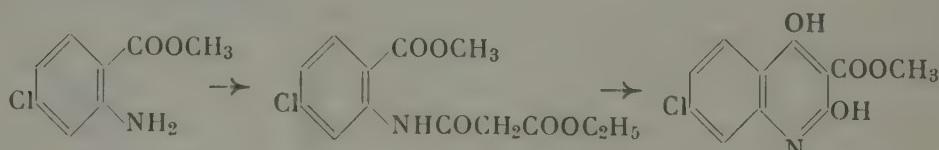
N-Benzoyl-di-( $\beta$ -carbäthoxyäthyl)-amin u. Na-Sand in Bzl. in Ggw. von wenig Alk. unter Rückfluß kurze Zeit gerührt u. dann ohne Rühren 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-piperidon. A: 66%. (S. M. McElvain u. G. Stork, Am. Soc. 68, 1049 (1946).)

**Thiophane**

s. 1, 558/9; 3, 499

**Chinolinring-Synthese**

722.



1 Mol 4-Chlorantranilsäure-methylester u. 5,6 Mol Malonsäurediäthylester schnell auf 165°, hierauf innerhalb 90 Min. weiter auf 195° erhitzt, 1 Stde. bei 195—198° unter teilweiser Destillation des entstandenen Alkohols gekocht, den größten Teil des überschüssigen Malonesters unter Rühren bei Unterdruck abdestilliert, nach Abkühlen den entstandenen Aethylmalono-4-chlorantranilid-methylester in Ac. gelöst, eine Lsg. von Na in abs. Alk. tropfenweise unter Rühren u. Sieden innerhalb 2½ Stdn. zugegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  3-Carbomethoxy-7-chlor-4-oxycarbostyryl. A: ca. 70%. (R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1285 (1946).)

**Azaindole**

s. 2, 772

*Kalium/Alkohol**KOR*

**Dehydratisierung, gleichzeitig  
Carbonsäuren aus Halogeniden  
Wasserfreier Alkohol**



723.

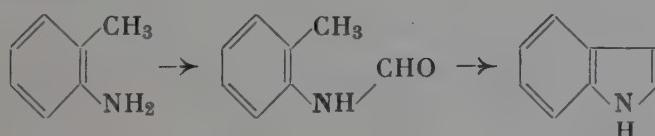


1-(4-Pyridyl)-2-oxy-3,3,3-trichlorpropan (Darst. s. 604) mit einer Lsg. von KOH in Alk., nach J. Smith, Soc. 1927, 1288 u. J. Manske, Am. Soc. 53, 1106 (1931) entwässert, auf 40—50° u. nach Abklingen der heftigen Reaktion 2 Stdn. auf 60° erwärmt → β-(4-Pyridyl)-acrylsäure. A: 74%. (M. Kleimann u. S. Weinhouse, J. org. Chem. 10, 562 (1945).)

**Indolring  
Formylierung**



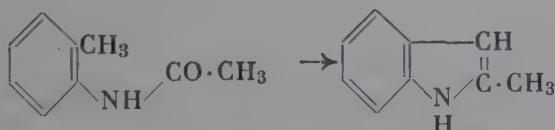
724.



o-Toluidin u. 90%ig. Ameisensäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt u. über Nacht stehengelassen → rohes o-Formotoluid (A: 85—89%), davon 68 g zu einer Lsg. von K in tert.-Butylalkohol unter N<sub>2</sub> gegeben, den überschüssigen Alkohol abdestilliert u. den Rückstand 20 Min. auf 350—360° erhitzt → 23 g Indol (A: 79%). (F. T. Tyson, Org. Synth. 23, 42 (1943).)

*Natriumamid**NaNH<sub>2</sub>*

725.

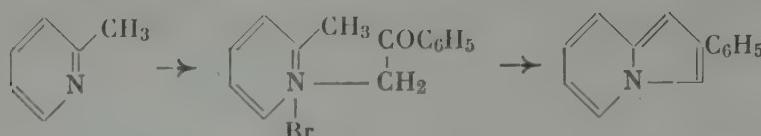


Eine Mischung von feinpulverisiertem NaNH<sub>2</sub>, Acetyl-o-toluidin u. etwas Ae. unter N<sub>2</sub> in einem Metallbad innerhalb 30 Min. auf 240 bis 260° erhitzt u. ca. 10 Min. bei dieser Temp. belassen, bis die Gasentwicklung aufgehört hat → 2-Methylindol. A: 80—83%. — Die Methode ist allgemein anwendbar auf subst. Acetyl- u. Benzoyl-o-toluidine. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 22, 94 (1942).)

*Natriumhydrogencarbonat**NaHCO<sub>3</sub>*

**Pyrrocoline (Pyrindole, Indolizine)  
über quartäre Stickstoffverbindungen**

726.



Phenacylbromid zu einer Lsg. von  $\alpha$ -Picolin in trockenem Alk. gegeben, wobei die spontane Reaktion durch äußeres Kühlen unter Kontrolle gehalten wurde, u. am nächsten Tag aufgearbeitet → Phenacyl- $\alpha$ -picoliniumbromid (A: 73%) in W. gelöst, mit NaHCO<sub>3</sub> versetzt, zum Sieden erhitzt, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. abgekühlt, filtriert u. das Filtrat nochmals gekocht, wobei eine zweite Portion erhalten wird → 2-Phenylpyrrocolin (Ausg. f. 626) (A: 96%). (W. B. s. E. T. Borrrows, D. O. Holland u. J. Kenyon. Soc. 1946, 1069—1083.)

*Natriumacetat**Na(CH<sub>3</sub>COO)***Polycyclische Thiazole und Selenazole**

s. 2, 773

*Organische Basen***Dehydratisierung über Tosylate** $\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$ **Einführung der  $\Delta^{11}$ -Doppelbindung****bei Steroiden**

s. 2, 805

*Berylliumsulfat**BeSO<sub>4</sub>***Dehydratisierung** $\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 1, 742

*Bariumoxyd-Siliciumdioxyd**BaO-SiO<sub>2</sub>***Aethylenderivate aus Aethern** $\text{CHC(OR)} \rightarrow \text{C:C}$ 

727.



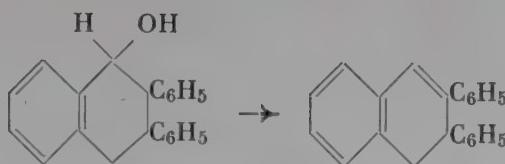
1,1,3-Trimethoxybutan bei 340° mit N<sub>2</sub> durch einen BaO · SiO<sub>2</sub>-Katalysator (Darst. s. Original) geleitet → 1-Methoxy-1,3-butadien. A: 40 bis 60%. (L. Marion u. C. G. Farmilo, Can. J. Research 25 B, 118 (1947). Methode s. G. Meier, B. 77, 108 (1944).)

*Zink**Zn***Aethylenderivate aus  $\alpha$ -Alkoxyhalogen-verbindungen** $\text{CHalC(OR)} \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 2, 731, 821

*Zinkchlorid**ZnCl<sub>2</sub>***Dehydratisierung** $\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$

728.



1-Oxy-2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin mit ZnCl<sub>2</sub> Lucas-Reagens, aus ZnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl u. Bzl. 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht → 2,3-Diphenyl-3,4-dihydronaphthalin. A: 96%. (H. M. Crawford u. H. B. Nelson, Am. Soc. 68, 134 (1946).)

### **Ringketone aus Carbonsäuren**

s. 2, 774; s. a. W. E. Bachmann u. a., J. org. Chem. 13, 317 (1948)

#### **Anthrone**

s. 1, 743

### **Indolringschluß**

729.



Während die Bildung von Indolderivaten aus Phenylalkylaminopropanonen in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> ein einfacher Ringschluß ist, verläuft sie in Ggw. von HCl mehr oder weniger unter Umlagerung (R. 65, 897). — B: Eine Mischung von Phenylmethylaminopropanon u. 1,5% seines Gewichts an wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> unter Durchleiten von N<sub>2</sub> ca. 4 Stdn. auf rund 180° erhitzt → 1,3-Dimethylindol. A: 82% (R. 65, 193). (W. B. s. P. E. Verkade u. a., R. 65, 193, 897 (1946) u. w. Arbeiten dieser Reihe.)

### **Borsäureanhydrid**

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **Dehydratisierung**

CHC(OH) → C:C

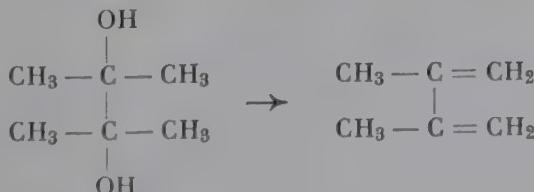
s. 2, 775

### **Aluminimumoxyd**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

730. Verfahren: Carbinole werden ohne Lösungsmittel oder in Bzl. durch ein Rohr mit aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 290—310° u. 30—100 mm Druck geleitet. — B: m-(Aethylphenyl)-methylcarbinol → m-Aethylstyrol. A: 93%. (Apparatur u. w. B. s. D. T. Mowry, W. F. Huber u. a., Am. Soc. 68, 1105, 1109 (1946).)

731.

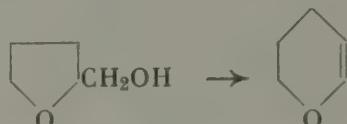


Pinacol bei 420—470° über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geleitet → 2,3-Dimethylbutadien-1,3. A: 79—86%. (L. W. Newton u. E. R. Coburn, Org. Synth. 22, 40 (1942).) Dehydratisierung mit HBr gibt eine Ausbeute von 55—60%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 39 (1942).)

s. a. 1, 744

### Pyran- aus Furan-Ring Ringerweiterung

732.



Tetrahydrofurfurylalkohol bei 350—375° mit einer Geschwindigkeit von 2—2,5 g/min. über aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alorco grade F-1, 8—14 mesh) geleitet → Dihydropyran. A: 88—90%. (Näheres s. L. E. Schniepp u. H. H. Geller, Am. Soc. 68, 1646 (1946).)

*Aluminimumalkoholat*

$\text{Al}(\text{OR})_3$

### Dehydratisierung

$\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$

s. 1, 44

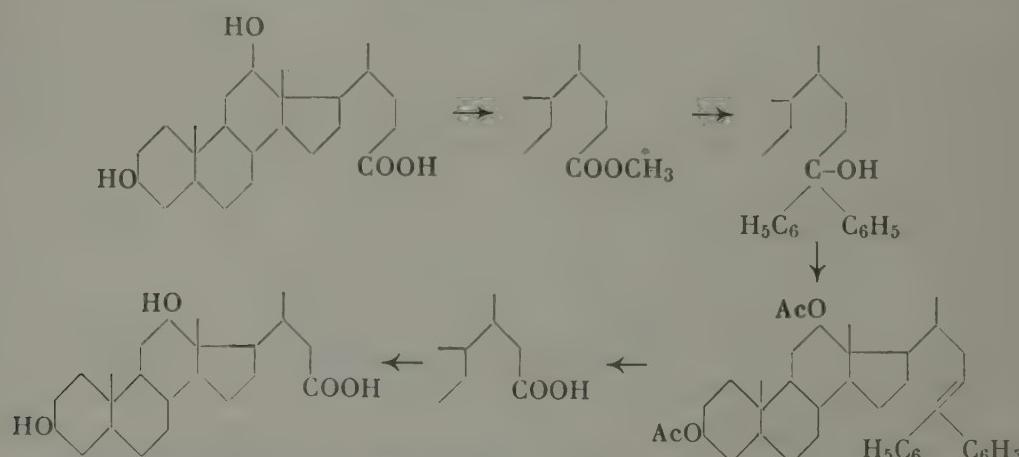
*Acetanhydrid*

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

s. 1, 694

### Barbier-Wielandscher Abbau von Carbonsäuren der Steroidreihe Aethylenderivate aus Carbonsäuren

733.



Desoxycholsäure in Methanol in Ggw. von Acetylchlorid über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen → Desoxycholsäuremethylester (A: 97—100%) in trockenem Bzl. gelöst, zu Phenyl-Mg-bromid aus Brombenzol u. Mg in trockenem Ae. gegeben, 3 Stdn. unter Röhren u. Rückfluß gekocht, das entstandene rohe 3,12-

Dioxy-nor-cholanyldiphenylcarbinol durch 1-stdg. Kochen unter Rückfluß mit Eisessig-Acetanhydrid dehydratisiert u. acetyliert → 3,12-Diacetoxy-bisnor-cholanyldiphenyläthylen (A: 63,5 bis 70%) in Chlf. gelöst zu Eisessig gegeben, unter Rühren bei 50° — zuerst unter Kühlung u. dann unter Erwärmung auf dem Wasserbad — mit  $\text{CrO}_3$  in Essigsäure-W. innerhalb 30 Min. oxydiert, überschüssiges  $\text{CrO}_3$  mit Methanol entfernt u. die rohe aufgearbeitete 3,12-Diacetoxy-nor-cholansäure durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß in 10%ig wss. KOH verseift → 3,12-Dioxy-nor-cholansäure (A: 57—68%). (B. Riegel, R. B. Moffett u. A. V. McIntosh, Org. Synth. 24, 41, 38 (1944).)

### Ar. Amine aus hydroaromatischen Oximen

s. 2, 778

### Fluoren-Ringschluß

s. 2, 776

### Cyclopenteno-naphtalinring-Synthese

s. 2, 777

### Phtalsäureanhydrid

### Dehydratisierung

s. 1, 744



### Ameisensäure

s. 1, 751; 2, 780



### Essigsäure

s. 2, 779

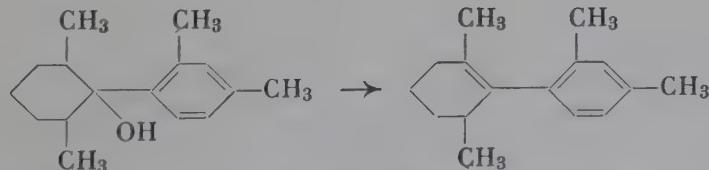
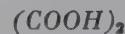


### Barbier-Wielandscher Abbau

### von Gallensäuren

s. 1, 752/3

### Oxalsäure



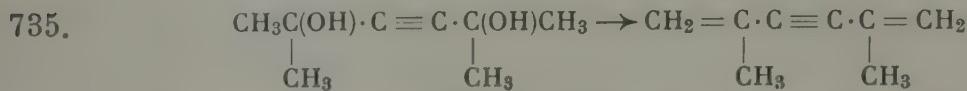
Eine Mischung von 1-(2,4-Dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-cyclohexanol u. wasserfreier Oxalsäure 1 Stde. auf 200—220° erhitzt → 1-(2,4-Dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-cyclohexen. A: 81%. — Bei 130°, mit  $\text{KHSO}_4$  bei 190—200°, oder mit kochendem Acetanhydrid konnte kein Wasser abgespalten werden. (R. B. Carlin u. D. A. Constantine, Am. Soc. 69, 50 (1947).)

*Phenylisocyanat* $C_6H_5NCO$ 

s. 2, 781

*p-Toluolsulfonsäure*

←



2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol in Ggw. von p-Toluol-sulfonsäure langsam destilliert → Bis-(1-methylvinyl)-acetylen. A: 80%. (W. B. s. A. Babayan, Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R. 1941, Nr. 5/6, 121; C. A. 40, 3394, 8.)

*Acetylchlorid* $CH_3COCl$ *Dialkyldiarylläthylene*

s. 2, 782

*Phosphorpentoxyd* $P_2O_5$ 

s. 2, 783

*Ringketone aus Carbonsäuren*

○

s. 2, 784

*Pyridinringschluß*

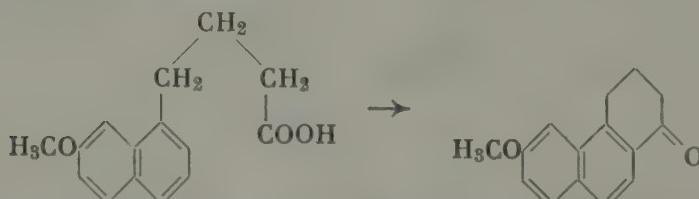
s. 2, 785

*Naphtyridine*

s. 2, 786

*Phosphorsäure* $H_3PO_4$ *Ringketone aus Carbonsäuren*

736.



$P_2O_5$  bei 80° in 85%ig. Phosphorsäure gelöst, zur warmen Lsg.  $\gamma$ -7-Methoxy-1-naphthylbuttersäure gegeben u. bis zur Lsg. der Säure nach 1½-2 Stdn. auf 80—85° erwärmt → 6-Methoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: 86%. (W. E. Bachmann u. W. J. Horton, Am. Soc. 69, 58 (1947).)

*Hydrophenanthrene*

s. 1, 745

*Phosphoroxychlorid* $\text{POCl}_3$ **Dehydratisierung** $\text{CH}(\text{OH}) \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 2, 787

**Partielle Dehydratisierung**

s. 2, 292

**Ringketone aus Carbonsäuren**

○

s. 1, 748

**Isochinoline**

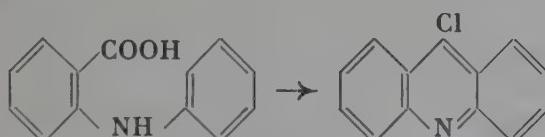
s. 1, 746/7; 2, 788

**Phenanthridine**

s. 2, 789; s. a. V. Petrow, W. R. Wragg, Soc. 1947, 1410

**9-Chloracridine**

737.



N-Phenylantranilsäure mit  $\text{POCl}_3$  vermischt, allmählich auf 85—90° erwärmt, nach Abklingen der Reaktion 2 Stdn. auf 135—140° Oelbadtemp. erhitzt, überschüssiges  $\text{POCl}_3$  im Vakuum bei 140—150° u. 50 mm abdestilliert u. den Rückstand unter gutem Rühren in eine Mischung von wss.  $\text{NH}_3$ , Eis u. Chlf. gegossen → 9-Chloracridin (Ausg. f. 384). A: fast 100%. (A. Albert u. B. Ritchie, Org. Synth. 22, 5 (1942). S. a. G. B. Bachmann u. G. M. Picha, Am. Soc. 68, 1599 (1946); J. H. Wilkinson, I. L. Finar, Soc. 1948, 288.)

s. a. 2, 790—2

**Acridone**

s. 1, 749; G. B. Bachmann u. a., J. org. Chem. 13, 89 (1948).

**über 5-Chloracridine**

s. 2, 792

*Phosphorpentachlorid* $\text{PCl}_5$ **Isochinolin-Ringschluß**

s. 2, 793

**Acridone**

s. 1, 749

*Thionylchlorid* $\text{SOCl}_2$ **Dehydratisierung** $\text{CH}(\text{OH}) \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 1, 750

*Kaliumhydrogensulfat* $\text{KHSO}_4$ 

s. 1, 754

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Isocyclen****aus Alkoholen**

s. 2, 794

**aus Ketonen**

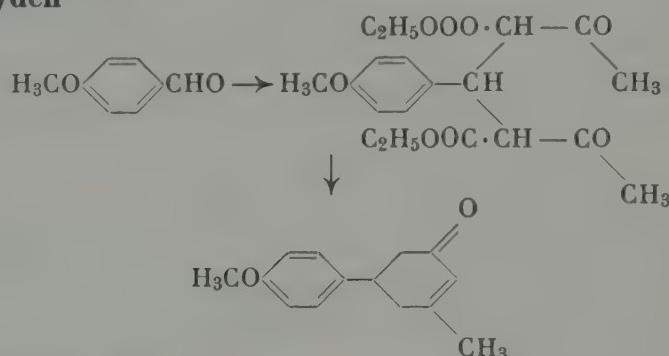
s. 2, 795; s. a. L. Ehmann u. K. Miescher, Helv. 30, 413 (1947)

**Ringketone aus Carbonsäuren**

s. 2, 796/7

**Cyclohexanone****Diketo-dicarbonsäureester****aus Aldehyden**

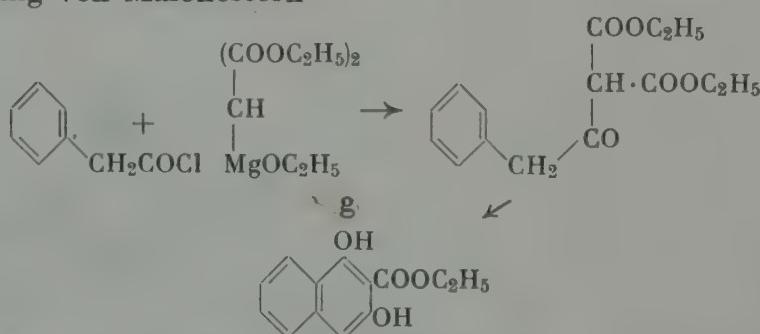
738.



Acetessigsäureäthylester u. Anisaldehyd in Alk. in Ggw. von etwas Piperidin längere Zeit bei 35–40° stehengelassen → *a,a'*-Diacetyl-*β*-(p-methoxyphenyl)-glutarsäureäthylester (A: ca. 75%) in konz.  $H_2SO_4$ -Essigsäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen in W. gegossen, ausgeäthert, den Ae.-Rückstand mit NaOH in W.-Alk. unter Rückfluß gekocht, angesäuert u. nochmals 15 Minuten unter Rückfluß gekocht → 3-Methyl-5-(p-methoxyphenyl)-2-cyclohexen-1-on (A: 78%). (W. B. s. E. C. Horning u. R. E. Field, Am. Soc. 68, 384 (1946); s. a. Org. Synth. 27, 24 (1947).)

**Naphtalinring; Oxynaphtaline****Acylierung von Malonestern**

739.



Zu Mg-Schnitzeln in  $CCl_4$  u. Malonsäurediätylester abs. Alk. gegeben, der in den Tropftrichter destilliert worden war, die Reaktion durch

Erwärmten in Gang gesetzt u. gekühlt, wenn zu starkes Sieden eintritt, nach Abklingen der Reaktion nochmals Malonester auf einmal zugegeben, etwas abgekühlt, trockenen Ae. zugegeben, 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, langsam innerhalb 30 Min. Phenylacetylchlorid in trockenem Ae. so zugegeben, daß die heftige Reaktion vor der weiteren Zugabe nachläßt, u. noch 10 Min. auf dem Dampfbad erwärmt → roher Phenylacetylmalonsäure-diäthylester auf einmal ohne Kühlen zu 3 Volumen konz.  $H_2SO_4$  gegeben u. 1 Woche stehengelassen → 1,3-Dioxy-2-naphtoesäureäthylester (Ausg. f. 81). A: 50—59% bezogen auf Malonsäureester. (K. Meyer u. H. S. Bloch, Org. Synth. 25, 73 (1945).)

s. a. 2, 796

### Cyclopentenonaphthalinring

s. 2, 795

### 2-Alkylanthrachinone

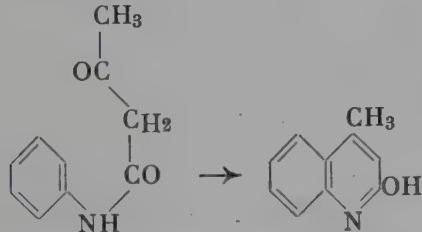
s. 2, 797

### Phenanthrenring

s. 2, 794

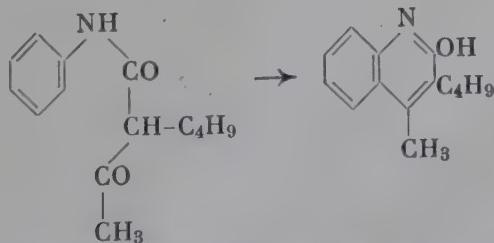
### Chinolinring über Anilide

740.



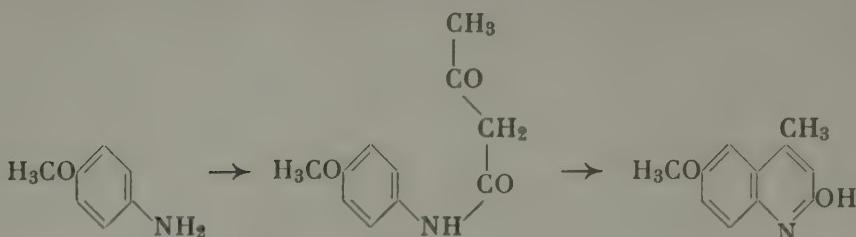
Acetoacetanilid (Darst. s. Org. Synth. 21, 4 (1941)) unter Rühren in kleinen Portionen innerhalb 20—30 Min. in konz.  $H_2SO_4$  eingetragen, wobei die Temp. durch zeitweises Kühlen bei 70—75° gehalten wird, u. hierauf ca. 30 Min. auf 95° erwärmt → 4-Methylcarbostyryl (Ausg. f. 467). A: 86—91%. (W. M. Lauer u. C. E. Kaslow, Org. Synth. 24, 68 (1944).)

741.



$\alpha$ -n-Butylacetoacetanilid in vorgekühlte 98%ig.  $H_2SO_4$  eingetragen, bis zur Lsg. gerührt, 20 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen u. hierauf wenige Min. auf dem Dampfbad erwärmt → 2-Oxy-3-n-butyl-4-methylchinolin. A: 89,4%. (W. B. s. A. L. Searles u. H. G. Lindwall, Am. Soc. 68, 988 (1946).)

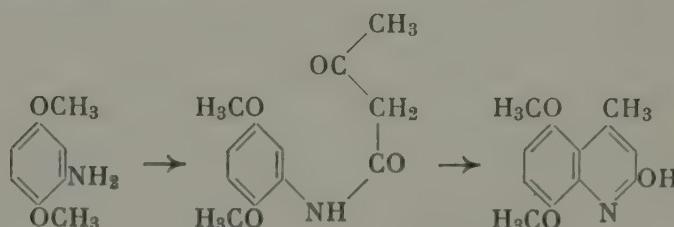
742.



Acetessigsäureäthylester bei 160—165° unter Röhren innerhalb 45 Min. mit p-Anisidin versetzt u. noch 30 Min. auf diese Temp. erhitzt → p-Acetoacetanisidid (A: 93%) ohne Kühlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) versetzt, die Temp. innerhalb  $1\frac{3}{4}$  Stdn. auf ca. 100° erhöht,  $3\frac{1}{2}$  Stdn. dabei belassen und hierauf unter W. über Nacht stehen-gelassen → 2-Oxy-6-methoxy-lepidin (Ausg. f. 86) (A: 79—83%). (K. N. Campbell u. a., J. org. Chem. 11, 803 (1946).)

### mit dimerem Keten

743.



2,5-Dimethoxyanilin mit dimerem Keten in warmem Bzl. tropfenweise unter Röhren versetzt u. hierauf 30—40 Min. unter Rückfluß gekocht → 2,5-Dimethoxyacetanilid (A: 94%) allmählich bei 85° zu warmer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u. 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt → 5,8-Dimethoxy-4-methylcarbostyryl (A: 84%). — Nach diesem Verfahren können subst. Lepidine mit Ausbeuten von 64—80% synthetisiert werden. (W. B. s. C. E. Kaslow u. N. B. Sommer, Am. Soc. 68, 644 (1946).)

### Acridine

s. 1, 755/6

*Molybdānoxyd*

*MoO<sub>x</sub>*

### Aethylenderivate aus Oxoverbindungen

$\text{COCH}_2 \rightarrow \text{CH}:\text{CH}$

s. 2, 798

*Jod*

*J*

### Dehydratisierung

$\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C}:\text{C}$

s. 1, 757; 2, 799

### Aethylenderivate aus Carbonsäuren über Alkohole

s. 2, 800

*Basenhydrochloride*

←

**Indolring**

○

s. 1, 762

**Chinolinring**

s. 1, 763

*Fluorwasserstoff*

HF

**Ringketon-Synthese**

s. 1, 758—61; 2, 801; s. a. G. Stork, Am. Soc. 69, 2936 (1947)

*Salzsäure*

HCl

**Ringschluß zu Isocyclen**

s. 2, 697

**Indolringschluß**

s. 3, 729

**Acridine**

s. 2, 802

*Salzsäure/Eisessig*

HCl/CH<sub>3</sub>COOH

**Dehydratisierung**

CHC(OH) → C : C

s. 1, 534, 764

*Bromwasserstoffsäure/Eisessig*

HBr/CH<sub>3</sub>COOH

**Dehydratisierung**

CHC(OH) → C : C

s. 1, 529

*Bromwasserstoffsäure*

HBr

**Ar. Kohlenwasserstoffe aus Ringketonen**

←

s. 2, 803

*Palladium-Kohle*

Pd-C

s. 3, 709

**Stickstoff ↓**

CC ↑ N

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Pyrimidinring aus Dihydrotriazinring**

←

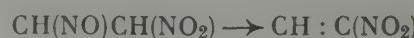
s. 1, 765

*Kaliumhydroxyd*

KOH

**Nitroäthylenverbindungen aus  
Pseudonitrositen**

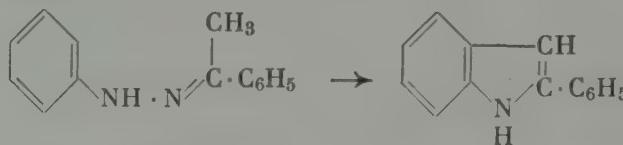
s. 1, 766

*Natriumnitrit*NaNO<sub>2</sub>**Fluorenon-Ringschluß**

s. 2, 810

*Zinkchlorid*ZnCl<sub>2</sub>**Indolring-Synthese**

744.



Acetophenon u. Phenylhydrazin 1 Stde. auf dem Dampfkonus erhitzt  
 → Acetophenon-phenylhydrazone (A: 87—91%) mit pulverisiertem  
 wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> unter kräftigem Rühren mit der Hand im Oel-  
 bad einige Min. auf 170° erhitzt, aus dem Oelbad genommen, 5 Min.  
 weitergerührt u. sauberen Sand eingerührt, um Erstarrung zu einer  
 festen Masse zu vermeiden → 2-Phenylindol (A: 72—80%). (R. L.  
 Shriner, W. C. Ashley u. E. Welch, Org. Synth. 22, 98 (1942).)  
 s. a. 2, 814

*Schwefelsäure*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**α-subst. Acrylsäuren aus subst. Malonsäuren**

s. 1, 767

**Phenanthren-Ringschluß**

s. 2, 811

**Fischersche Indolringsynthese**

s. 2, 814

**auch Indolring aus o-Nitrobrenz-  
traubensäuren**

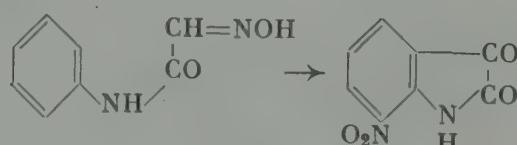
s. 2, 812

**Hydrazone aus Diazoniumsalzen**

s. 2, 813

**Isatine**

745.



Isonitrosoacet-o-nitroanilid unter Rühren zu 80° warmer konz.  $H_2SO_4$  gegeben u. die Temp. durch Erwärmen oder Kühlen 15 Min. bei 95 bis 100° gehalten → 7-Nitroisatin. A: 68%. (E. R. Buchman, C. M. McCloskey u. J. A. Seneker, Am. Soc. 69, 380 (1947). S. a. Marvel u. Hiers, Org. Synth., Coll. Vol. I., 2. Auflage, 1941, Seite 327.)

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Aethylenderivate aus Oximen über Amine**

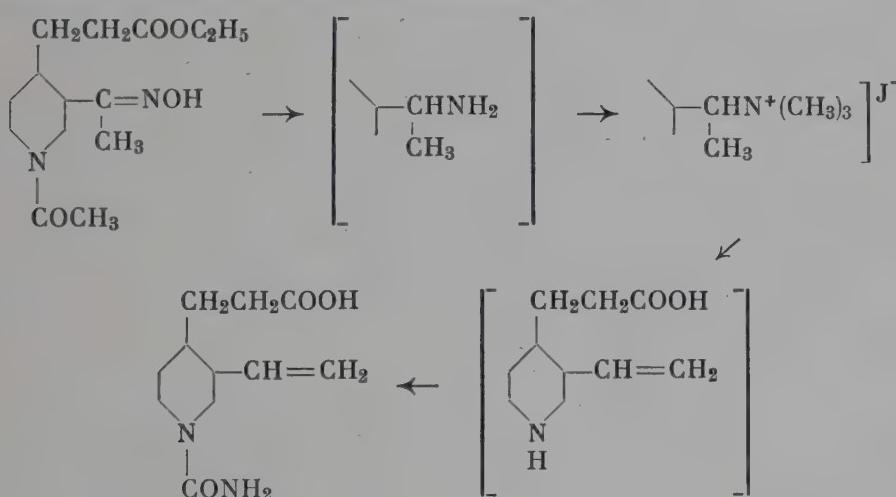
←

**Hofmannscher Abbau von quartären**

**Ammoniumsalzen**

**Isolierung von Aminen als Uramidoderivate**

746.



N-Acetyl-10-oximino-dihydro-homomerochinen-äthylester (Darst. s. 281) in Eisessig mit  $PtO_2$  (Adams-Katalysator) bei 1—3 at 20—40 Std. hydriert, das Lösungsmittel zum großen Teil im Vakuum bei Zimmertemp. entfernt, den Rückstand in abs. Alk. aufgenommen u. 48 Std. mit wasserfreiem K-Carbonat u. Methyljodid gekocht → N-Acetyl-10-trimethylammonium-dihydro-homomerochinen-äthylester-jodid (A: 90%) mit 60%ig. NaOH oder KOH  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf 140—180° erhitzt, bis die Entwicklung von Trimethylamin aufhört, die überschüssige Lauge abpipettiert, den Rückstand mit konz. HCl neutralisiert, mit Norit entfärbt, filtriert, mit KCNO in wenig W. behandelt u.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad erhitzt → N-Uramidohomomerochinen (Ausg. f. 29) (A: ca. 45%). (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945); s.a. A. C. Cope, C. G. Overberger, Am. Soc. 70, 1433 (1948).)

**Halogen ↑**

**CC ↑ Hal**

*Natrium*

*Na*

**Ketenacetale**

$CHC(OR)_3 \rightarrow C : C(OR)_2$



Zu einer kräftig gerührten Suspension von feinem Na-Sand in gelinde sd. Bzl. innerhalb ca. 4 Stdn. tropfenweise  $\alpha$ -Bromvaleriansäure-orthomethylester gegeben u. weitere 6 Stdn. unter Rühren u. Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  n-Propylketen-dimethylacetal (Ausg. f. 575). A: 68%. (W. B., auch Pyrolyse von Orthoestern in Ggw. des entsprechenden Ketenacetals, s. S. M. McElvain, R. E. Kent u. C. L. Stevens, Am. Soc. 68, 1922, 1917 (1946).)

Natrium/Kalium

Na/K

Furanring-Oeffnung

C

s. 2, 770

Natriumhydroxyd

NaOH

Acetylenderivate aus 1,2-Dihalogeniden

$\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{C : C}$

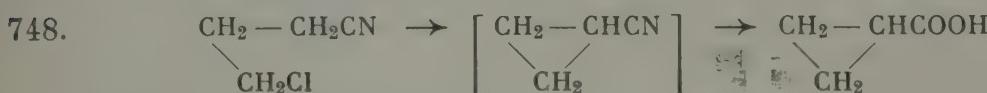
s. 2, 815

Cyclopropanringschluß,

○

anschließend Verseifung von Nitrilen

zu Carbonsäuren



$\gamma$ -Chlorbutyronitril durch Schütteln gut mit pulverisiertem NaOH gemischt, 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, innerhalb 8 Stdn. allmählich W. zugegeben u. unter gelegentlichem Rühren nochmals 1½ Stdn. erhitzt  $\rightarrow$  Cyclopropancarbonsäure. A: 74—79%. (C. M. Mc Closkey u. G. H. Coleman, Org. Synth. 24, 36 (1944).)

Kaliumhydroxyd/Alkohole

KOH

Acetylenderivate aus  $\alpha,\beta$ -Aethylenhalogeniden

$\text{CH : CBr} \rightarrow \text{C : C}$

s. 3, 711

Acetylenderivate aus 1,2-Dihalogeniden

$\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{C : C}$

s. 2, 816

Polyalkylcyclobutanone

○

s. 1, 769

Kaliumhydroxyd/Chinolin

←

Polyarylkondensation

s. 1, 768

*Natrium/Alkohol**NaOR***Aethylenderivate aus Halogeniden** $\text{CHCBr} \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 2, 817

**Ketone aus 1,2-Dihalogeniden über Acetylenderivate** $\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}$ 

s. 2, 818

**Cyclohexadiene** $\text{CHCBr} \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 2, 819

*Kaliumalkoholat**KOR***Ketenacetale aus  $\alpha$ -Bromacetalen**

749.



K durch 8-stdg. Kochen unter Rückfluß in tert.-Butylalkohol gelöst, etwas abgekühl, Bromacetal zugegeben, den tert.-Butylalkohol in 16—18 Stdn. bei 120—160° abdestilliert, die Temp. u. den Druck auf 200 mm gesenkt u. weiterdestilliert → Keten-diäthylacetal. A: 67 bis 75%. (S. M. McElvain u. D. Kundiger, Org. Synth. 23, 45 (1943).)

*Natriumcarbonat**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* **$\alpha,\beta$ -Aethylengenide aus 1,2-Dihalogeniden** $\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{CH:CBr}$ 

s. 3, 711

*Kaliumcarbonat**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>***Vielgliedrige Polymethylenketone**

s. 1, 770/1; s. a. A. T. Blomquist u. R. W. Holley, Am. Soc. 70, 36 (1948)

*Natriumacetat**Na(CH<sub>3</sub>COO)***Aethylenderivate aus Halogeniden****Austausch von Chlor gegen Acetoxygruppen****Die Unterscheidung von isomeren****chlorierten Fettsäureestern**

750.

 **$\alpha$ -Chlorcapronsäuremethylester |  $\beta$ -Chlorcapronsäuremethylester****Mit wasserfreiem Na-Aacetat****in Eisessig behandelt**

nach 24 Stdn. →  $\alpha$ -Acetoxyhexan-säuremethylester. A: ca. 100%. | nach 4 Stdn. →  $\Delta^2$ -Hexensäure-methylester. A: 95%.

(Ueber die Reaktion von  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Chlorfettsäureestern s. H. H. Guest, Am. Soc. 69, 300 (1947).)

*Natriumnitrit*

$NaNO_2$

**1-Nitro-anthrapyridone**

○

s. 3, 720

*Ammoniak*

$NH_3$

**Aethylenderivate aus Halogeniden**

$CHCHal \rightarrow C : C$

751. 1,2-Dichlor-1,2-dibromäthan bei  $-40^\circ$  mit überschüssigem fl.  $NH_3$  versetzt u. innerhalb  $1\frac{1}{2}$ —2 Std. bei  $300$ — $400$  mm auf  $-30^\circ$  erwärmen gelassen  $\rightarrow$  1,2-Dichlor-1-bromäthylen. A: 95,5%. (W. B. s. G. M. Mkryan, Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R. 1944, Nr. 5/6, 45. C. A. 40, 3392, 4.)  
s. a. 2, 820

*Triäthylamin*

$(C_2H_5)_3N$

752.  $CICH_2CH_2SO_2CH_2CHClCH_3 \rightarrow CH_2=CHSO_2CH=CHCH_3$

2-Chloräthyl-2-chlor-n-propylsulfon mit Triäthylamin in trockenem Bzl. bei Zimmertemp. über Nacht gerührt  $\rightarrow$   $\Delta^1$ -Propenyl-vinylsulfon. Roh-A: 97%. (R. C. Fuson, C. C. Price u. D. M. Burness, J. org. Chem. 11, 475 (1946). Methode s. Alexander u. McCombie, Soc. 1931, 1916.) S. a. G. D. Buckley, J. L. Carlish u. J. D. Rose, Soc. 1947, 1514.

*Diäthylanilin*

$C_6H_5N(C_2H_5)_2$

s. 1, 645

*Pyridin*

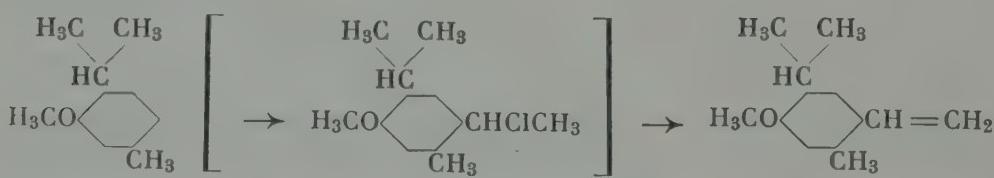
$C_5H_5N$

**Aethylenderivate aus Estern  
und Halogeniden**

s. 2, 805

**Einführung der Aethylengruppe  
in ar. Kerne  
Chloralkylierung**

- 753.



2-Isopropyl-5-methylanisol u. Paracetaldehyd innerhalb 2 Std. bei  $5$ — $10^\circ$  mit  $HCl$  gesättigt u. hierauf mit Pyridin  $HCl$  abgespalten  $\rightarrow$  5-Isopropyl-4-methoxy-2-methylstyrol. A: 49%. — Die

Chloräthylierung scheint einen beschränkteren Anwendungsbe-  
reich zu haben als die Chlormethylierung. Eine zu lange Reak-  
tionszeit vermindert die Ausbeute. (W. B. s. R. L. Frank u. a.,  
Am. Soc. 68, 1365 (1946); C. A. 40, 5707, 9. Methode s. Quelet u.  
Ducasse, C. r. 208, 1317 (1939); Bl. 7, 196, 205 (1940).)

*Chinolin*

←

s. 1, 773

*Kollidin*

←

s. 1, 774

*Kupfer*

Cu

**Abspaltung von Jod  
Phenanthrenring-Synthese**

○

s. 1, 668

*Kupfer(I)-verbindungen*

Cu<sup>+</sup>

**Abspaltung von Brom**

←

**Austausch von Brom gegen Cyan**

s. 1, 772

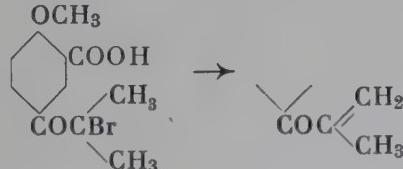
*Silberacetat*

Ag(CH<sub>3</sub>COO)

**Aethylenderivate aus Halogeniden**

CHCBr → C : C

754.



3-Carboxy-4-methoxyphenyl- $\alpha$ -bromoisopropylketon u. Ag-Acetat in  
trockenem Bzl. im Dunkeln 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 3-Carbo-  
xy-4-methoxyphenyl-isopropenylketon. A: 79%. (E. D. Amstutz,  
E. A. Fehnel u. C. R. Neumoyer, Am. Soc. 69, 349 (1946).)

*Zink*

Zn

**Aethylenderivate aus  $\alpha$ -Alkoxyhalogeniden**

CBrC(OR) → C : C

**Olefinketten-Synthese**

s. 1, 775; 2, 731

**ungesättigte Fettsäuren**

s. 2, 821

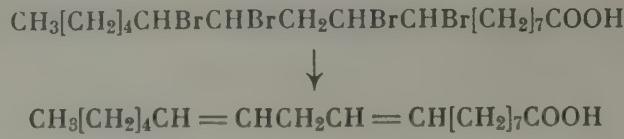
**Aethylenderivate aus 1,2-Dihalogeniden**

CBrCBr → C : C

s. 1, 776/7; 2, 822

### ungesättigte Fettsäuren

755.



26—30 g Tetrabromstearinsäure mit granuliertem Zn in abs. Alk. zuerst unter gelindem Erwärmen u. evtl. unter Kühlen mit kaltem W. umgesetzt, nach Abklingen der Reaktion  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht u. über 12—15 g des Esters, der mit alkoh. HCl dargestellt u. nach seiner Isolierung durch Stehen über Nacht in alkoh. NaOH verseift wurde, aufgearbeitet → 10—12 g Linolsäure. (J. W. McCutcheon, Org. Synth. 22, 75 (1942); w. B. s. 22, 82 (1942).)

### Cyclopropanring

756.



Sauerstoff-freier Zn-Staub in W.-n. Propanol unter Eiskühlung u. gutem Rühren innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit 2-Methyl-2,4-dibrompentan (Darst. s. 466) versetzt, das Eisbad entfernt u. bei Zimmertemp. 32 Stdn. weitergerührt → 1,1,2-Trimethylcyclopropan. A: 64%. (W. B. s. J. D. Bartleson, R. E. Burk u. H. P. Lankelma, Am. Soc. 68, 2513 (1946); s. a. R. W. Shortridge u. a., Am. Soc. 70, 946 (1948).)

### Aluminiumchlorid

 $\text{AlCl}_3$ 

### Aethylenderivate u. Cycloalkene aus Halogeniden

757.  $\text{AlCl}_3$  ist ein geeigneter Katalysator zur Abspaltung von HCl aus gewissen Polychlorverbindungen, wobei Aethylenderivate oder Cyclopentene entstehen können. — B: 1,1,1,2,3,3-Hexachlorpropan mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  auf dem Wasserbad auf 30—40° erwärmt, nach Abklingen der HCl-Entwicklung unter Rückfluß gekocht u. nach einer gesamten Reaktionszeit von ca.  $3\frac{1}{2}$  Stdn. aufgearbeitet → 1,1,2,3,3-Pentachlorpropen-1. A: 93,5%. (W. B. s. H. J. Prins, R. 65, 455 (1946).)

### Thioindoxyl-Ringschluß

s. 2, 809

### Zinn(IV)-chlorid

 $\text{SnCl}_4$ 

### Ringketone

s. 1, 778—80; 2, 808

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Abspaltung von Bromwasserstoff aus  
höhermolekularen Alkyhalogeniden  
ohne Verschiebung der Doppelbindung**  
s. 1, 781

CHCBr → C : C

**Schwefel ↓****CC ↑ S***Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Abspaltung von Schwefeldioxyd**  
s. 1, 615, 713

←

**Kohlenstoff ↓****CC ↑ C***Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**γ,δ-Aethylenketone**

←



Beim Erhitzen von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern von  $\beta,\gamma$ -Aethylenalkoholen auf 170–250° entstehen in Ausbeuten von 23–88%  $\gamma,\delta$ -Aethylenketone. Gewöhnlich tritt dabei Inversion der subst. Allylgruppe ein. B: Methylvinylcarbinylacetooacetat (Darst. s. 130) in Diphenyläther 12 Std. auf 185–200° erhitzt → 5-Hepten-2-on. A: 80%. (W. B. s. W. Kimel u. A. C. Cope, Am. Soc. 65, 1992 (1943).)

**Carbonsäureester aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäure-  
estern**  
s. 1, 561

COCOOR → COOR

**Synthese von cycl. Dicarbonsäuren**  
s. 704

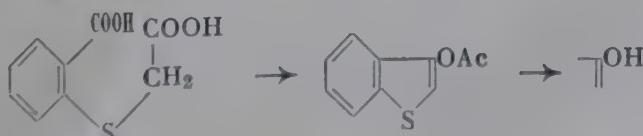
←

**Acridonsynthese**  
**Chapmansche Umlagerung**  
**Iminoester aus Iminochloriden**  
s. 2, 823

○

**Natriumacetat**Na(CH<sub>3</sub>COO)**Thianaphthenring**

758 a.



*o*-Carboxyphenylmercaptoessigsäure u. Na-Acetat in Acetanhydrid zuerst vorsichtig auf 80° erhitzt, nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung weiter auf 135—140° Oelbadtemp., 20 Min. bei dieser Temp. belassen, abgekühlt u. in 10%ig. NaOH noch ca. 1 Stde. bis zur klaren Lsg. unter Rückfluß gekocht → 3-Thianaphtenol. A: 75—80%. (C. Hansch u. H. G. Lindwall, J. org. Chem. 10, 381 (1945).)

*Bariumhydroxyd* $Ba(OH)_2$ **Ringketone aus  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren**

s. 1, 782; 2, 825

*Cerium und seltene Erden*

←

s. 2, 824, 826

*Borsäure* $H_3BO_3$ **Carbonsäureester aus  $\alpha$ -Ketocarbon-säureestern** $COCOOR \rightarrow COOR$ 

s. 2, 828

*Glaspulver*

←

s. 1, 784/5

**Oxalestersynthese**

s. 2, 827

*Acetanhydrid* $(CH_3CO)_2O$ **Ringverengerung**

←

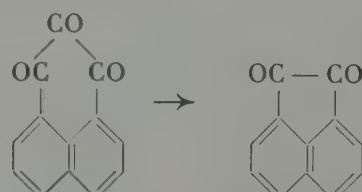
s. 1, 783

*Selen*

Se

**Diketone aus Triketonen**

759.

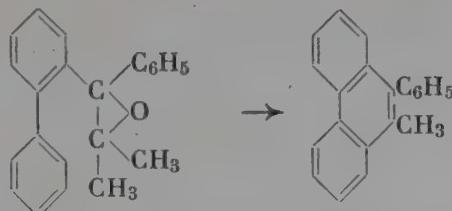


Perinaphtantrion-hydrat mit gefälltem Se 2 Stdn. im Luftstrom auf 250° erhitzt → Acenaphtenchinon. A: 60%. (W. B. s. A. Schönberg, R. Moubasher u. A. Mostafa, Soc. 1946, 966; vgl. Soc. 1947, 997.)

*Bromwasserstoffsäure**HBr***Phenanthrene**

○

760.



1-(2-Biphenyl)-1-phenyl-2,2-dimethylallylenoxyd mit 48%ig. HBr in Eisessig 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 9-Phenyl-10-methylphenanthren. A: 56%. (W. B. s. C. K. Bradsher u. a., Am. Soc. 68, 2152, 2149 (1946).)

## Bildung eines Elektronenpaars am Stickstoff

### Abgabe

**Wasserstoff ↓****EIN ↑ H***Kalilauge**KOH***Hofmannscher Abbau von quartären**

C

**Ammoniumsalzen****Isochinolinring-Oeffnung**

s. 2, 839

*Bariumhydroxyd**Ba(OH)<sub>2</sub>***Basen aus Basenhydrochloriden**

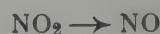
←

s. 2, 840

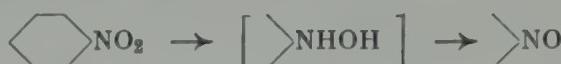
*Salzsäure**HCl***Spaltung von S-Benzylthiuroniumsalzen**

←

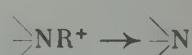
s. 2, 844

**Sauerstoff↑****EIN ↑ O***Nickel**Ni***Azo- aus Azoxy-verbindungen**  
s. 2, 845*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Nitrosoverbindungen aus Nitroverbindungen über Hydroxylamine**

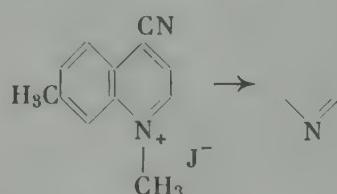
761.



Zu Nitrobenzol in einer wss.  $\text{NH}_4^+$ -Chlorid-Lsg. unter kräftigem Rühren innerhalb 5 Min. in kleinen Portionen Zn-Staub gegeben, wobei die Temp., die auf  $65^\circ$  steigt, durch Kühlen auf  $50—55^\circ$  gesenkt wird, 20 Min. nach Beginn der Zn-Staub-Zugabe filtriert, den Rückstand mit kochendem W. gewaschen, sofort auf 0 bis  $-2^\circ$  gekühlt, zu dieser Phenylhydroxylamin-Lsg. oder -Suspension, die noch Eis enthält, unter Rühren u. weiterem Kühlen auf  $-5^\circ$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hierauf so schnell als möglich eiskalte  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. gegeben u. nach 2—3 Min. filtriert  $\rightarrow$  Nitrosobenzol. A: 49—53%, bei kleineren Ansätzen 65—70%. (G. H. Coleman, C. M. McCloskey u. F. A. Stuart, Org. Synth. 25, 80 (1945).)

**Kohlenstoff↑****EIN ↑ C***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Amine aus quartären Ammoniumsalzen**

762.



4-Cyan-7-methylchinolin-jodmethylat in Benzoësäureäthylester 3 Std. auf  $230^\circ$  erhitzt, wobei Methyljodid abdestilliert  $\rightarrow$  4-Cyan-7-methylchinolin. A: 97%. (V. G. Ramsey, W. E. Baldwin u. R. S. Tipson, Am. Soc. 69, 67 (1947).)

*Natrium/Alkohol**NaOR*

s. 1, 793

## Bildung eines Elektronenpaars an Halogen

### Abgabe

Sauerstoff  $\downarrow$

El Hal  $\uparrow$  O

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

Jodide aus Jodosoverbindungen

$\text{JO} \rightarrow \text{J}$

s. 102

## Bildung eines Elektronenpaars an den übrigen Elementen

### Abgabe

Sauerstoff  $\downarrow$

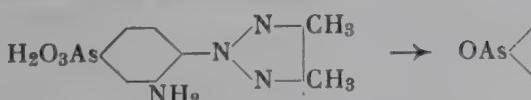
El Ü  $\uparrow$  O

Schwefeldioxyd/Kaliumjodid

$\text{SO}_2/\text{KJ}$

Arsenosoverbindungen aus Arsonsäuren

$\text{AsO}_3\text{H}_2 \rightarrow \text{AsO}$



1-(2-Amino-4-aronophenyl)-3,4-dimethyl-1,2,5-triazol in heißer 6-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. einer Spur KJ innerhalb 15—20 Min. mit  $\text{SO}_2$  reduziert  $\rightarrow$  1-(2-Amino-4-arsenosophenyl)-3,4-dimethyl-1,2,5-triazol. A: 90%. (R. F. Coles u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 1799 (1946).)

Halogen  $\downarrow$

El Ü  $\uparrow$  Hal

Kaliumpyrosulfit

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$

Telluride aus Telluroniumsalzen

$\leftarrow$

s. 2, 843

## Bildung eines Elektronenpaars am Kohlenstoff

### Abgabe

**Wasserstoff  $\uparrow$**

**EIC  $\uparrow$  H**

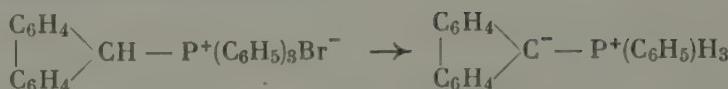
*Ammoniak*

*NH<sub>3</sub>*

**Organophosphor-verbbindungen**

$\leftarrow$

764.



3 g Fluorenyl-9-triphenylphosphonium-bromid in kochendem Alk. gelöst u. mit NH<sub>4</sub>OH alkalisch gemacht  $\rightarrow$  2,4 g Triphenylphosphin-fluorenylididenid. (L. A. Pinek u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 69, 723 (1947).)

## Heteropolare Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Stickstoff**

**Het  $\downarrow$  N**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Hydrochloride**



s. 2, 829

**Adipate**

$\leftarrow$

s. 2, 830

**Phosphate**

765. Rohes 7-Chlor-4-(3-dihexylaminopropylamino)-chinolin in Alk.-Dioxan auf dem Dampfbad tropfenweise mit einer heißen 10%ig. Lsg. von 85%ig.  $H_3PO_4$  in Dioxan versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete, u. noch 30 Min. erhitzt  $\rightarrow$  7-Chlor-4-(3-dihexylaminopropylamino)-chinolin-diphosphat. A: 90%. (B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1229 (1946). W. B. s. w. Contractarbeiten des OSRD.)

### Harnstoff-alkylsulfate

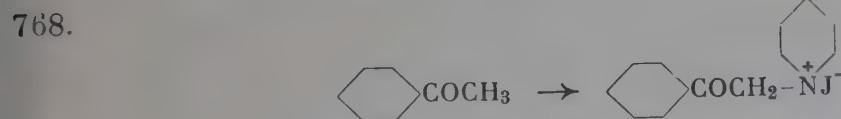


Zu 1 Mol Chlorsulfonsäure werden unter Eiskühlung etwas mehr als 1 Mol Alkohol u. hierauf unter weiterem Kühlen u. Röhren 1 Mol Harnstoff gegeben. A: ca. 100%, bei Verwendung von Sulfurylchlorid 80—90%. — B: Harnstoff-äthylsulfat. — Die Isolierung von Aethylhydrogensulfat als Harnstoff-Salz ist seiner Isolierung als Metallsalz bei weitem überlegen. (W. B. s. C. L. Carter u. P. A. Ongley, Am. Soc. 69, 460 (1947).)

### Quartäre Ammoniumsalze



767. Alkylhalogenide werden mit einem Ueberschuß des Amins 8—16 Stdn. auf 60—130° erhitzt, wobei eine 95%ig. Umsetzung erreicht wird. Bromide reagieren schneller als Chloride. Bei höheren Temp. besteht die Tendenz zur Bildung von Halohydraten des Amins. — B: Octylpyridinium-chlorid  $\rightarrow$  1-Dodecyl-1-methyl-piperidiniumbromid. (W. B. s. R. S. Shelton u. a., Am. Soc. 68, 757, 755, 753 (1946).)



Acetophenon u. Pyridin mit Jod auf dem Dampfbad  $\rightarrow$  Phenacylpyridinium-jodid. A: 84%. (W. B. s. J. L. Hartwell u. S. R. L. Kornberg, Am. Soc. 68, 868 (1946). Darstellungs-Methode der Jodide s. L. C. King u. M. McWhirter, Am. Soc. 68, 717 (1946), Am. Soc. 66, 894, 1612 (1944).)

s. a. 1, 786/7; 3, 726

### Methylsulfate

s. 2, 831/2, 839

### Lösliche Formen unlöslicher

#### Azofarbstoffe

s. 1, 788

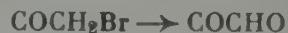
### Synthesen mit Pyridiniumsalzen

#### $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyde

s. 1, 197

CH : CHCHO

**$\alpha$ -Ketoaldehyde aus  $\alpha$ -Halogenketonen**  
s. 1, 198/9



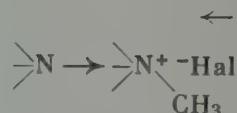
**Carbonsäuren**  
**Abbau um 1 C-Atom**  
s. 2, 833



**Indol- u. Pyrrol-carbonsäuren**  
s. 1, 787, 2, 835

*Hydrochinon*

**Halogenmethylierung**  
s. 2, 834



*Ueber Zwischenprodukte*  
s. 1, 787, 2, 835

ü. Z.

## Anlagerung an Halogen

Het  $\Downarrow$  Hal

*Natronlauge*

NaOH

**Jodoniumverbindungen**



Eine Mischung aus Jodosobenzol (Darst. s. 103), Jodoxybenzol (Darst. s. 104) u. 1-n. NaOH 24 Stdn. langsam gerührt, mit W. versetzt, filtriert u. zum Filtrat KJ gegeben  $\rightarrow$  Diphenyl-jodonium-jodid. A: 70—72%. (H. J. Lucas u. E. R. Kennedy, Org. Synth. 22, 52 (1942).)

## Anlagerung an Schwefel

Het  $\Downarrow$  S

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Sulfoniumsalze**  
s. 1, 790; 2, 836



## Austausch

Het  $\uparrow\downarrow$

*Alkalialze*

Alkali<sup>+</sup>

**Picrylsulfonate**

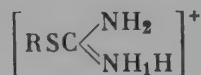
$\leftarrow$

770.  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{S}^+ \quad \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{SO}_3^-$

Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfonium-chlorid u. Na-Picrylsulfonat in W.  $\rightarrow$  Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfonium-picrylsulfonat. A: 94%. (W. B., auch Flavianat, s. M. A. Stahmann, J. S. Fruton u. M. Bergmann, J. org. Chem. 11, 704 (1946) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

**p-Brombenzylthiuroniumsalze**

s. 1, 791



**Benzylthiuroniumsalze von Aldehyd- und Ketonbisulfitverbindungen**

s. 1, 792

## Sonstige Reaktionen

So

*Isonitrosocyanessigester*

←

**Freie Aminocarbonsäuren aus ihren Salzen**



771. Isonitrosocyanessigsäureäthylester ist eine genügend starke Säure, um Aminocarbonsäuren in Freiheit zu setzen, u. seine gut in Alkohol löslichen Alkalosalze können anschließend leicht abgetrennt werden. — B: Zu einer Lsg. von Mononatrium-glutaminat in warmem W.  $\text{HON} = \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in Methanol gegeben u. den zuerst schmierigen, beim Rühren kristallin werdenden Niederschlag abfiltriert  $\rightarrow$  l-Glutaminsäure. A: 91%. (W. B. s. A. Galat, Am. Soc. 69, 707 (1947).)

## Chromatographie

*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

*Aluminimumoxyd*

**Spaltung von Molekülverbindungen**

s. 2, 841

←

←

*d-Lactose-hydrat*

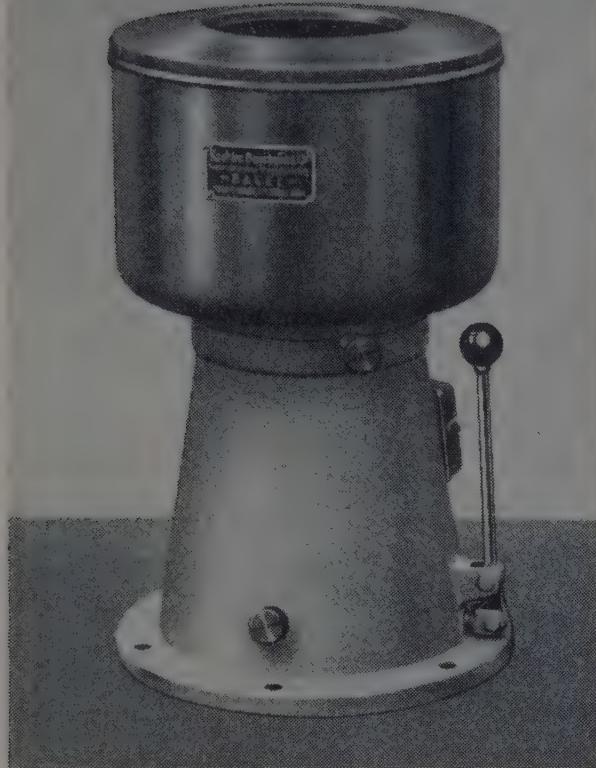
←

**Spaltung von Razematen**

s. 2, 842

←





Apparate und Maschinen

für die chemische und  
pharmazeutische Industrie

Verarbeitung aller Metalle

KOEHLER, BOSSHARDT & CIE  
BASEL 19



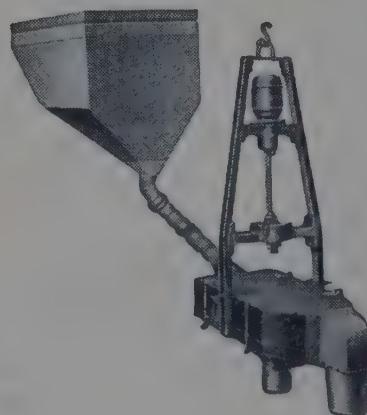
Klein-Labor-Type  
IV Br

## Elektro-Vibration-Siebmaschine

ist das neuzeitliche, bestbewährte Vibrations-Hängesieb  
von hoher Leistung und geringem Platzbedarf.

Wird in allen Größen von 100 bis 1000 mm ø geliefert.

Ia. Referenzen in chemischer und pharmazeutischer Industrie, Laboratorien-Prüfstellen der Nahrungs- und Genußmittel usw. Verlangen Sie Spezialprospekt Nr. 66.



Type II  
mit staubdichtem Siebkasten  
für kontinuierliche Absiebung

**Storrer & Co., Zürich**

Florastraße 1

Telephon (051) 32 77 22

# HOCHVAKUUM - TECHNIK

Diffusionspumpen. Mechanische Hochvakuumpumpen von 1,26 bis 1100 m<sup>3</sup>/h Förderleistung. Dichtigkeitsprüferäte. Meßgeräte verschiedener Systeme. Starre und rotierende Durchführungen.

Komplette Anlagen für:

Chemische und Nahrungsmittel-Industrie. Sterile Hochvakuumtrocknung- und Dehydrierung. Gewinnung gasfreier Metalle (Metaldestillation). Metallverdampfung (Optik, Reflektoren etc.). Forschungslabourorien.

HIGH VACUUM FOR INDUSTRY  
NATIONAL RESEARCH CORPORATION  
Vacuum ENGINEERING DIVISION

Generalvertretung

NOVELECTRIC A.G. ZÜRICH  
CLÄRIDEHNSTRASSE 25 TEL. (051) 238766



## Stopfbüchsenlose Säurepumpe

Neueste Spezialkonstruktion, einfache Bauart,  
kleiner Platzbedarf, guter Wirkungsgrad.

Ausführungen in:  
Hartblei, rostfreiem Stahl, Bronze, Aluminium,  
Eisen gummiert.

Spezialkonstruktion zur Förderung von Dickstoffen.

**WEKA G.m.b.H., Wetzikon**

Telephon (051) 97 83 02

## Register

### *Abbau*

- um 1 C-Atom von
  - Aldehyden zu Kohlenwasserstoffen 2, 128
  - Arylacetonitrilen zu Arylcarbon-säuren 1, 244
  - $\alpha$ -Bromketonen zu Carbonsäuren 1, 789; 2, 833
  - Carbonsäureamiden zu Aminen 2, 475/6
  - zu Urethanen 2, 337
  - Carbonsäureaziden zu Aminen 1, 389; 3, 402, 408
  - zu Urethanen 1, 358, 389
  - Carbonsäurechloriden zu Aminen 3, 402
  - zu Isocyanaten 3, 378
  - Carbonsäurehydraziden zu Aminen 3, 414
  - Carbonsäuren zu Aminen 1, 338, 339, 390; 2, 466
  - zu Halogeniden 1, 453/4; 3, 489
  - Hydroxamsäuren zu Aminen 2, 478
  - Methylketonen zu Carbonsäuren 1, 243
  - um 2 C-Atome von
    - Ketonen zu Ketonen 2, 494
  - von
    - Polysacchariden, methylierten 1, 8
  - *oxydativer OC ↑ C*
    - von
      - Aethylenderivaten zu Methylketonen 2, 280
      - Seitenketten 2, 281
      - zu Aldehyden 1, 241; 2, 285
- Abspaltung ↑*
  - von
    - Alkoxygruppen bei Dihydroalkoxy-Ringen 1, 739
    - Kohlendioxyd, Decarboxylierung  $\text{HC} \uparrow \text{C}$
  - Kohlenoxyd* 1, 561, 784/5; 3, 94
    - Methyljodid bei Thiazinen 2, 571
    - Seitenketten 3, 78
    - Substituenten bei der Friedel-Crafts-Reaktion 2, 126
  - unter Bildung von Kohlenstoff-Mehrfachbindungen  $\text{CC} \uparrow \uparrow$
  - Acenaphtene* 1, 761
  - Acetale* 1, 175, 184, 468; 2, 200, 210; 3, 174
  - aus
    - Aldehyden 3, 711

- Oxidooverbindungen 2, 150
- Oximen 2, 227
- Vinyläthern 3, 134
- Ausg. f.
  - 1,1-Alkoxychloride 2, 731
  - Enoläther 3, 712
- Spaltung 1, 290; 2, 19, 22/3, 28, 33/4; 3, 711
- spezielle s.
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen-acetale
  - $\beta$ -Alkoxy-
  - $\alpha$ -Brom-
  - $\beta$ -Halogen-
  - Keten-
  - Poly-
  - gemischte 2, 282
- Acetanhydrid* als Hilfsstoff  $\text{CC} \uparrow \text{O}$ ,  $\text{CC} \uparrow \downarrow \text{O}$ ; 1, 268, 393, 619; 2, 391; 3, 101, 258, 331, 662, 462, 503, 733
- $\beta$ -*Acetanilidovinyl-N-heterocyclen* 2, 693
- Acetate* (s. a. Acylierung)
  - aus
    - Salpetersäureestern 3, 186
  - Acetessigester-Synthesen* s.  $\beta$ -Keto-carbonsäureester
  - Acetohalogenzucker* 1, 427; 3, 462
  - Ausg. f.
    - Methylglykoside 1, 218
- Acetonylderivate*
  - aus
    - Acetyl furanen 3, 89
  - Acetoxy-aminosäuren*
    - aus
      - Oxyaminosäuren 1, 183
- $\alpha$ -Acetoxyketone*
  - aus
    - $\alpha$ -Diazoketone 2, 211/2; 3, 182
    - Ketonen 2, 143
  - Ausg. f.
    - $\gamma$ -Lactone 1, 694
- C-Acetyl* s. C-Acyl, Austausch, Methylketone
- Acetylchlorid* als Hilfsstoff 1, 8; 2, 782; 3, 162, 695, 733
- Acetyl derivate* s. Acylierung
- Acetylen-alkohole*
  - aus
    - $\omega$ -Bromstyrolen 1, 719
    - Oxidooverbindungen 2, 589
    - Oxooverbindungen  $\text{CC} \downarrow \downarrow \text{OC}$
  - bisdiäthylacetal*
    - Ausg. f.
      - Pyrazol-o-dialdehyde 1, 532
      - Triazol-o-dialdehyde 1, 290

- Acetylen-carbonsäuren**
- aus
    - Acetylenen 2, 583; 3, 555
    - Halogeniden 1, 654
  - Ausg. f.
    - Methoxyacrylsäuren 1, 138
  - derivate
  - aus
    - Aethylenderivaten 3, 710/1
    - Halogeniden 2, 815/6
  - Ausg. f.
    - $\alpha,\beta$ -Aethylén-äther 1, 138; 3, 131
    - amine, sek. 2, 330
    - Aethylenderivate 1, 59/60; 2, 79, 85; 3, 40
    - , Synthese 3, 584
    - $\alpha,\beta$ -Aethylén-fluoride 3, 426
    - halogenide 1, 406
    - Ketone 1, 136/7; 2, 161/2, 818; 3, 135
  - , Hydrierung  $\text{HC} \downarrow \text{CC}$
  - spezielle m. an. W. s.
    - Chloracetylene, subst.
    - Dichloracetylen
  - dicarbonsäureester-Synthesen 3, 704
  - glykole
  - aus
    - $\alpha$ -Oxyketonen 2, 591
  - ketone 2, 289, 734
  - Ausg. f.
    - Heterocyclen 3, 283
  - $\alpha,\beta$ -Acetylenoxycarbonsäuren 2, 583
  - Acetylierung s. Acylierung
  - Acetyl-lactone
  - Ausg. f.
    - Oximinolactone 3, 398
  - peroxyd als Hilfsstoff 3, 534
  - sulfanilylamine
  - aus
    - Aminen 1, 274/5; 2, 311, 313
  - Ausg. f.
    - Sulfanilylamine 1, 31, 36; 2, 52, 311
  - o*-Acoxyketone
  - Ausg. f.
    - $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diketone 3, 595
  - Acridane
  - Ausg. f.
    - Acridine 1, 23, 656; 2, 91/2; 3, 69
  - Acridine
  - aus
    - Acridanen 1, 23, 756; 2, 91/2; 3, 69
    - Acridonen 1, 23, 65, 756; 2, 91/2
    - Chloracridinen 3, 69
    - $\alpha$ -Nitrobenzaldehyden 3, 627
  - spezielle m. an. W. s.
    - Amino-acridine
    - Chlor-
    - Nitro-
- 
- Acridiniumsalze** 1, 787; 2, 832, 835
- Acridinring** 1, 755/6; 2, 638, 802
- Acridone** 1, 749; 2, 639, 683, 823
- Ausg. f.
  - Acridine 1, 23, 65, 756; 2, 91/2
  - über 5-Chloracridine 2, 792
  - , 1,2,3,4-Tetrahydro- 3, 613
- Acrylonitril** s. Vinyleyanid
- Acrylsäurederivate** 3, 588
- Acrylsäuren** s.  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren
- C-Acyl-Austausch** 3, 702
- Acylamine** (s. a. Carbonsäureamide)
- aus
  - Azoverbindungen 2, 411
  - Carbonsäureaziden 3, 408
- Ausg. f.
  - Amine, sek. 2, 465
- spezielle, m. an. W. s.
  - Diamine, N,N'-diacylierte Formamide
- Acylaminoketone**
- aus
  - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 3, 170
- Ausg. f.
  - Oxazole 3, 170
- Acylchinoläther** s. Acylhydrochinonäther
- Acylcyanide**
- aus
  - Carbonsäurechloriden 3, 689
- N-Acyl** aus O-Acyl 1, 292
- O-Acyl** aus N-Acyl 1, 154
- Acylessigester**
- Ausg. f.
  - $\alpha$ -Acyllävulinsäureester 1, 648
- Acylhydrochinonäther** 1, 710
- Acylierung** (s. a. Acetate)
- von
  - Alkoholen, tert. 3, 160, 211
  - Aminen NC  $\uparrow$  Hal; 1, 279; 2, 367, 460; 3, 358
  - Aminocarbonsäuren 2, 430
  - Cholinen 2, 197
  - Oxyverbindungen OC  $\uparrow$  O, OC  $\uparrow$  Hal; 2, 148, 460; 3, 239
  - Sulfonsäureamiden 2, 420
  - Xanthaten 2, 551
  - Zuckersäuren 3, 221
  - , partielle 2, 192
- $\alpha$ -Acyllävulinsäureester**, aus
- Acylessigestern 1, 648
- Acylmalonsäureester** als Zwischenprodukte 2, 690; 3, 739
- Acyloine** (s. a.  $\alpha$ -Oxyketone, Alkylacyloine)
- , Oxydation 2, 287
- Acyloinkondensation** 1, 545

- Acylperoxyde**
- als Hilfsstoff 3, 587, 601 (s. a. Acetyl-, Benzoyl-peroxyd)
  - aus Carbonsäurechloriden 3, 206
  - Ausg. f. Alkylchinone 3, 701
  - Adams-Katalysator** (Platinoxid) s. Platin-Katalysatoren
  - Addition** s. Anlagerung
  - Aethane, subst.** s. Bisaryläthane
  - Aethanolamide** 3, 309
  - Aether, a. cyclische** OC  $\uparrow\downarrow$  N, OC  $\uparrow\downarrow$  Hal, OC  $\uparrow\downarrow$  S; 1, 185; 2, 203, 496
  - aus Aethylenderivaten 2, 158; 3, 128 Carbonsäureestern 1, 210 Chinonen 3, 119 Halogeniden OC  $\uparrow\downarrow$  Hal Lactonen 2, 660
  - Ausg. f. Aethylenderivate 3, 727 Amine, sek. 1, 296 —, tert. 2, 541 Halogenide 1, 436; 2, 497/8, 501, 520; 3, 452/3 Sulfonsäureester 2, 567 Thioäther 2, 541
  - , Spaltung HO  $\uparrow\downarrow$  C; 1, 234
  - (Aether)**
  - spezielle s.
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenäther
  - 1,1-Alkoxychlor-verbindungen
  - $\alpha$ -Alkoxyhalogen-
  - Alkoxyoxido-
  - Allyl-äther
  - Chlormethyl-
  - Cyanäethyl-
  - Diaryl-
  - $\alpha,\beta$ -Dibrom-
  - Enol-
  - 1,2-Glykolmono-
  - Methoxycarbonsäureester
  - Methoxynitrile
  - Methylglykoside
  - Oxy-äther
  - $\beta$ -Oxyäethyl-
  - Phenol-
  - Vinyl-
  - , symm. 3, 166
  - i*-Aether 3, 596
  - Aethingyl-derivate** s. Acetylenderivate
  - Aethylalkohole,  $\beta$ -subst.** 1, 673--6; 2, 733
  - Aethylen** als Wasserstoffacceptor 1, 165
  - , Diensynthese mit — 1, 526
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen-acetale**
  - aus  $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyden 3, 174
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen-äther**
  - aus
  - Acetylenderivaten** 1, 138; 3, 131
  - aldehyde** 1, 197; 3, 223
  - Ausg. f.
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenacetale 3, 174
  - $\beta$ -Alkoxyacetale 3, 174
  - $\beta$ -Halogenacetale 2, 483
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenamine** (s. a.  $\alpha$ -Amino-methylenketone) 2, 634
  - aus Aldehyden 2, 380
  - , sek. aus Acetylenderivaten 2, 330
  - $\beta$ -aminocarbonsäureester**
  - aus Formamidinen 3, 663
  - Aethylenazofarbstoffe** 2, 331
  - $\beta,\gamma$ -Aethylen-1,4-bromketone**
  - aus Oxydienen 2, 487
  - Aethylencarbonsäurechloride** 2, 247
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen-carbonsäureester**
  - aus Aldehyden 3, 630
  - spezielle s.
  - $\alpha,\beta$ -Aethylencyancarbonsäureester
  - Alkylidenedacetessigester
  - Aethylencarbonsäuren** 3, 755
  - Ausg. f.
  - Lactone 3, 137
  - , Synthese 2, 821
  - $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren** 2, 666
  - aus Aldehyden, Aufbau um 2 C-Atome 1, 566, 569/70; 2, 657; 3, 635/6
  - $\alpha$ -Brommethylketonen 2, 494
  - Formaldehyd 1, 767; 2, 588
  - Ausg. f.
  - Carbonsäureamide 3, 401
  - $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminocarbonsäuren 1, 498/9
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester**
  - Ausg. f.
  - Bernsteinsäurederivate 3, 583
  - $\beta,\beta$ -Dialkylbuttersäuren 2, 616
  - Dialkylvinyl-alkylcyanessigester 3, 675
  - $\beta,\gamma$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäure-ester** 1, 573
  - Aethylenderivate** (s. a. Doppel-bindung)
  - aus Acetylenderivaten 1, 59/60; 2, 79, 85; 3, 40
  - , Synthese 3, 584
  - Aethern 3, 727
  - Alkoholen CC  $\uparrow\downarrow$  O
  - durch Kondensation 3, 660
  - $\alpha$ -Alkoxyhalogeniden 1, 775; 2, 731

- (Aethylenderivate aus)
- Alkylbromiden, Aufbau um 2
  - C-Atome 1, 775
  - Aminen 3, 746
  - Carbonsäureestern 1, 736, 741; 2, 768, 804—6
  - Carbonsäuren durch Grignard-Synthese 2, 800; 3, 733
  - 1, 2-Dihalogeniden 1, 772, 776/7; 2, 822; 3, 755
  - Einfachbindungen, Dehydrierung  
 $\text{CC} \uparrow \text{H}$
  - Halogeniden  $\text{CC} \uparrow \text{Hal}$ 
    - durch Kondensation 3, 685
  - Hydrazone 1, 615
  - Oximen 3, 746
  - Oxoverbindungen  $\text{CC} \uparrow \text{O}$ ; 1, 615, 669/70; 2, 485, 659, 798
  - Schwefelsäureestern 1, 740
  - Ausg. f.
  - Acetylenderivate 3, 710/1
  - Aether 2, 158; 3, 128
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenphosphinsäuren 3, 536
  - Aldehyde 1, 141/2, 236
  - Amine 1, 291; 2, 238/9; 3, 284/5
  - Aminoalkohole 1, 292
  - Carbonsäuren  $\text{OC} \uparrow \text{C}$
  - Cyclopropane 2, 615
  - Dinitroverbindungen, aliphat. 3, 279
  - Glykole (auch acyierte)  $\text{OC} \downarrow \text{CC}$
  - Halogenhydrine 1, 405; 2, 488
  - Halogenide  $\text{HalC} \downarrow \text{CC}$ 
    - , Synthese 3, 586/7
  - $\beta$ -Halogenketone 2, 617
  - 2-Halogenthioäther 3, 497
  - Ketone 1, 139, 141/2, 144; 2, 170, 179
  - Mercaptane 1, 457
  - Nitroalkohole 2, 332; 3, 279
  - 2-Nitrohalogenide 1, 289
  - Nitromethylverbindungen 1, 535
  - Nitrosalpetersäureester 3, 279
  - Oxidoverbindungen 2, 164—6; 3, 132/3
  - Ozonide 1, 141, 143; 2, 167
  - Thioäther 3, 496, 498/9, 502
  - Thiolsäureester 1, 457
  - , Bromierung 3, 711
  - durch Abspaltung von Wasserstoff  $\text{CC} \uparrow \text{H}$
  - , Hydrierung  $\text{HC} \downarrow \text{CC}$
  - , Spaltung über die Ozonide 1, 141—3
  - spezielle m. an. W. s.
  - Acrylsäurederivate
  - $\omega$ -Bromstyrol
- $\omega$ -Chlorallylverbindungen
- Dialkyldiaryläthylene
  - Dialkylvinyl-alkylcyanessigester
  - Diarylacroleine
  - Diene
  - Dienone
  - Enoläther
  - Enolderivate
  - Enollactone
  - Methoxyacrylsäuren
  - Olefinketten
  - Oxydiene
  - Styrylheterocyclen
  - Tetraaryl-divinylen-carbenium-salze
  - Vinyläther
  - Vinylalkohole
  - Vinylcyanid
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -dicarbonsäureester
  - aus
  - Aldehyden 3, 632
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenfluoride
  - aus
  - Acetylenderivaten 3, 426
  - Aethylenglykol als Lösungsmittel 1, 188
  - Aethylenhalogenide (s. a.  $\alpha,\beta$ -Aethylenfluoride)
  - aus
  - Acetylenderivaten 1, 406
  - Ketonen 3, 470
  - Ausg. f.
  - Ketone 2, 263
  - spezielle s.
  - $\beta,\gamma$ -Aethylen-1,4-bromketone
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenfluoride
  - $\omega$ -Bromstyrol
  - $\omega$ -Chlorallylverbindungen
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenketone
  - aus
  - Aldehyden 3, 619
  - Ausg. f.
  - Ketone, homologe 1, 536
  - $\gamma,\delta$ -Aethylenketone 3, 758
  - $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\gamma$ -lactone
  - aus
  - Dihydrofuranen 2, 188
  - Aethylenoxyd (s. a. Oxidoverbindungen)
  - , Grignardsynthese mit — 1, 673 bis 6; 2, 733
  - $\alpha,\beta$ -Aethylenphosphinsäuren
  - aus
  - Acetylenderivaten 3, 536
  - Aethylidenderivate von Kohlehydraten 2, 205
  - — —, Spaltung 2, 28
  - Aktivator bei Grignard-Reaktionen 1, 674

- Aldehydacetate**  
 — Ausg. f.  
 Aldehyde 3, 150  
**Aldehyde** (s. a. Oxoverbindungen, Vinylalkohole)  
 — aus  
 Aethylenderivaten durch oxydative Spaltung 1, 141/2, 236  
 Aldehydacetaten 3, 150  
 Alkoholen OC ↑ H  
 Carbonsäure-amiden 1, 72  
 -aniliden 2, 122  
 -chloriden 1, 99—102  
 Carbonsäuren 1, 100, 105, 109/10; 2, 122; 3, 83  
 1,2-Glykolen 2, 299  
 1,2-Glykolmonoäthern 3, 144  
 Halogeniden 1, 226, 410; 3, 222  
 —, Aufbau um 1 C-Atom 1, 683  
 $\alpha$ -Ketocarbonsäuren 2, 689  
 Ketoximen 3, 82  
 Kohlenwasserstoffen 1, 159, 162/3, 166, 410; 3, 150  
 Nitrilen 2, 226; 3, 190  
 Oxidoverbindungen 3, 144  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 249  
 Ozoniden 1, 141/2  
 Thiolsäureestern 3, 74  
 — Ausg. f.  
 $\alpha,\beta$ -Aethylen-amine 2, 380  
 -carbonsäureester 3, 630  
 -carbonsäuren 1, 400, 566, 569 bis 571; 2, 657; 3, 635/6  
 -dicarbonsäureester 3, 632  
 -ketone 3, 619  
 Alkohole, prim. 2, 55, 75; 3, 32, 34/5, 52  
 —, sek. 2, 599; 3, 550, 560  
 Alkylidenedacetessigester 1, 400, 571  
 Amine, prim. 1, 353  
 $\alpha$ -Aminonitrile 3, 609  
 Benzoine 1, 513; 2, 597; 3, 557  
 Carbonsäuren 1, 128/9; 2, 141, 321; 3, 112  
 —, Aufbau um 1 C-Atom 2, 654  
 Diketodicarbonsäureester 3, 738  
 Glykole 1, 689  
 Ketone, Kondensation 1, 718  
 Kohlenwasserstoffe, Abbau um 1 C-Atom 2, 128  
 Nitrile, Aufbau um 1 C-Atom 2, 752; 3, 662  
 Nitroalkohle 1, 511; 3, 559  
 $\beta$ -Oxycarbonsäuren, Reformatski-Synth. 1, 690—3; 2, 737, 801, 827  
 $\alpha$ -Thioketocarbonsäuren, Aufbau um 2 C-Atome 3, 662  
 — durch oxydativen Abbau von Seitenketten 1, 241; 2, 285
- spezielle m. an. W. s.  
 $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyde  
 Aminoaldehyde  
 Diarylacroleine  
 p-Dimethylaminobenzaldehyd  
 2-Formylpyrrole  
 $\alpha$ -Ketoaldehyde  
 $\alpha$ -Nitrobenzaldehyd  
 Pyrazol-o-dialdehyd  
 Triazol-o-dialdehyd  
**Aldehydgruppe**, Einführung in ar. Kerne 1, 612, 616/7, 621; 2, 689, 694, 702/3, 714; 3, 668, 670, 696  
 **$\beta$ -Aldehydocarbonsäuren** 2, 641  
 **$\alpha$ -Aldehydocarbonsäuren**  
 — aus  
 2-Halogenphthaliden 3, 154  
 Phthaliden 3, 154  
**Alder** s. a. Diensynthesen  
**Rickert-Synthese** 3, 704  
**Aldole**  
 — Ausg. f.  
 Ketone 1, 718  
**Aldonsäurehydrazide** 2, 321  
**Aldonsäuren**  
 — aus  
 Kohlehydraten 2, 321  
**Aldoxime** s. Oxime  
**Alicyclische Verbindungen** s. Isocyclen  
**Alkalijodide** (s. a. Kalium-, Natrium-jodid) 3, 386/7  
**Alkalosalze** (s. a. bei den einzelnen Elementen) Het  
**Alkaloid-thiosulfonsäuren** 2, 539  
**Alkoholate als Hilfsstoffe** (s. a. im systematischen Teil) 3, 235  
**Alkohole**  
 — aus  
 Aldehyden (prim. Alkohole) 2, 55, 75; 3, 32, 34/5, 52  
 — (sek. Alkohole) 2, 599; 3, 550, 560  
 Alkylcarbonaten (tert. Alkohole) 3, 551a  
 Aminen 2, 218  
 Carbonsäureanhydriden 3, 52  
 Carbonsäurechloriden 3, 52  
 Carbonsäureestern durch Reduktion (prim. Alkohole) 1, 64, 75; 2, 89/90; 3, 49/50, 52  
 — durch Synthese (tert. Alkohole) 1, 682, 752/3; 2, 800; 3, 562/3, 733  
 — durch Verseifung HO ↑ C  
 Carbonsäuren durch Reduktion (prim. Alkohole) 1, 63; 3, 51  
 — durch Synthese (tert. Alkohole) 3, 561

## (Alkohole aus)

Halogeniden, Aufbau um 2 C-Atome 1, 673—6; 2, 733

Ketonen (sek. Alkohole)  $\text{HC}\swarrow\text{OC}$  — (stereoisomere Alkohole) 2, 62

— (tert. Alkohole) 2, 585, 600, 664, 709; 3, 551, 563

Oxidoverbindungen 2, 59, 66, 584; 3, 122, 133, 550

Peroxyden 1, 15/6

Schwefelsäureester 1, 122

Thiolsäureester 2, 101, 115

— Ausg. f.

Aldehyde (prim. Alkohole)  $\text{OC}\uparrow\text{H}$

Carbonsäuren 2, 185, 189; 3, 147, 153

—, Aufbau um 1 C-Atom 2, 726

Chlormethyläther 3, 172

Halogenide  $\text{HalC}\uparrow\text{O}$

Ketone (sek. Alkohole)  $\text{OC}\uparrow\text{H}$

Salpetrigsäureester 3, 97, 100

Schwefelsäureester 1, 122, 2, 133

Urethane 1, 247; 3, 124/5, 368

— Derivate (s. a. Acylierung)

Allophanate 2, 140

Dinitrophenylurethane 1, 247

Trityläther 1, 212/3, 216; 2, 249/50; 3, 212

— spezielle m. an. W. s. (a. unter Oxy...)

Acetylenalkohole

Acetylenglykole

Aethanolamide

Aethylalkohole,  $\beta$ -subst.

Aminoalkohole

$\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäureester

$\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren

Aryloxymalonsäureester

Carbonsäure-methyloxamide

Cyanhydrine

Diarylcarbinole

Glycerine

Glykole

Halogenhydrine

Kohlehydrate

Nitroalkohole

$\alpha$ -Piperidylcarbinole

Polyalkohole

Ringalkohole, stereoisomere

Sulfidalkohole

Vinylalkohole

 $\beta$ -Alkoxyacetale

— aus

$\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyden 3, 174

## 1,1-Alkoxychloride

— aus

Acetalen 2, 731

— Ausg. f.

$\alpha,\beta$ -Dibromäther 2, 731

 $\alpha$ -Alkoxyhalogenide

— aus

Aethylenderivaten 3, 425

— Ausg. f.

Aethylenderivate 1, 775; 2, 731

—, Grignard-Synthesen mit —

1, 775; 2, 731, 821

## Alkoxy silane

— aus

Halogensilanen 3, 107

## Alkylacyloine

— aus

Carbonsäureestern 3, 616

## Alkyläthylene s. Dialkyldiaryläthylene

## Alkylamine

— aus

Nitroverbindungen 3, 351

## 5-Alkylaminoacridine 2, 448/9

## 4-Alkylamino-antipyrine 1, 356

-chinazoline 3, 388

-chinoline 3, 385

## Alkylaminopyrimidine 2, 432, 453

## Alkylarylamine s. Arylalkylamine

## Alkyl-aryle 2, 711

— aus

Aminen, Diazokupplung 1, 613

## -benzimidazole 1, 391

## -benzole 1, 578, 700

-carbonate

— Ausg. f.

Alkohole, tert. 3, 551a

— bei Alkylierungsreaktionen 1, 564, 635/6, 642, 646; 2, 711, 721

## -chlorformate 3, 368

## -chlorsilicate

— Ausg. f.

Kieselsäureester 3, 110

## 3-Alkylchromone 1, 250

 $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancarbonsäureester

— aus

$\alpha$ -Cyancarbonsäureestern 1, 646; 2, 722

## Alkylenoxyde s. Oxidoverbindungen

## Alkyl-fluorsilicate 3, 233

-halogenide s. Halogenide

-hypochlorit als Hilfsstoff s. Hypohalogenite

## Alkylenacetessigester

— aus

Aldehyden 1, 400, 571

Alkylidencyanessigester s.  $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester

Alkylierung (s. a. einzelne Alkylierungen u. Austausch von Wasserstoff gegen Methyl)

— von

Aminen, ar. 2, 661

## (Alkylierung von)

- Chinonen 3, 701
- Hydroperoxyden 1, 232
- Isocyclen 1, 578, 700; 3, 643
- Ketonen 2, 715/6, 723-5, 782; 3, 671
- Malonestern  $\text{CC} \uparrow \text{Hal}$ ; 1, 564, 2, 485, 695
- Nitrilen 1, 656; 3, 680
- Sulfonsäureamiden 2, 428, 459
- N-Alkylierung** 3, 370
- , reduktive 3, 351
- 3-Alkylindole**
  - aus  
Indolen 1, 565
- Alkylisothiocyanate** 1, 401
- α-Alkyl-β-ketocarbonsäureester**
  - aus  
β-Ketocarbonsäureestern 1, 635-8; 2, 712/3, 717/8
- Alkyl-naphtaline** 1, 700
- nitrit** als Hilfsstoff 2, 227; 3, 398, 409
- phenacylsulfide** 1, 482
- Ausg. f.  
Sulfidalkohole 1, 44
- phenole**
  - aus  
Phenolketonen 1, 69
  - sulfonsäureimide** 1, 273
- S-Alkylthioharnstoffe** s. Isothioharnstoffe
- 4-Alkylthiopyridiniumsalze**
  - aus  
4-Thiopyridonen 3, 495
- Alkylthiosulfate** (Bunte-Salze)
  - aus  
Halogeniden 1, 487
  - Ausg. f.  
Disulfide 1, 487
- Allophanate** 2, 140
- aus  
Urethanen 3, 276
- Allyläther**
  - Ausg. f.  
o-Allylphenole 2, 621
- Allylalkohol**
  - Ausg. f.  
Aminopropanole 1, 291
- o-Allylphenole**
  - aus  
Allyläthern 2, 621
- Allylumlagerung** 2, 626
- Aluminium** 2, 104
- Amalgam** 1, 23, 42, 700, 756; 3, 34, 119
- Kupfer** 1, 41
- Quecksilber-Paar** 3, 501
- alkoholat** 1, 43/4, 157; 2, 56—8, 286
- bromid** 1, 234

- chlorid**  $\text{HO} \uparrow \text{C}, \text{CC} \downarrow \text{OC}, \text{CC} \cap \text{OC},$   
 $\text{CC} \uparrow \text{O}, \text{CC} \uparrow \text{Hal}$ ; 1, 427, 720; 2, 617, 754; 3, 235, 271, 437, 586, 757
- hydrid** s. Lithium-aluminium-hydrid
- oxyd** 1, 327/8, 467, 744; 2, 387, 841; 3, 538, 730—2
- oxyd-Chromoxyd** 2, 619; 3, 708
- oxyd-Siliciumdioxyd** 3, 78, 585
- oxyd-Vanadiumpentooxyd** 3, 84
- phenolat** zur Oxydation 1, 158
- salze** 3, 100
- silicat** 3, 138
- Amalgam** s. Aluminium-, Natrium-amid u. a.
- Ameisensäure** als Hilfsstoff 1, 8, 105, 751; 2, 780; 3, 189, 332
- Amide** s. Carbonsäure-, Sulfon-säureamide
- Amidine**
  - aus  
Carbonsäuren 3, 342
  - Halogeniden 2, 729
  - Iminoestern 2, 355/6
  - Nitrilen 1, 282; 2, 326/7, 729
  - Säureamiden 1, 351; 2, 357
- Ausg. f.
  - Pyrimidine 1, 314, 605; 2, 373-6, 381, 434; 3, 321
- spezielle s.  
Formamidine  
Sulfanilylamidine
- Amine** (s. a. ar., prim., sek., tert. Amine)
  - , Acylierung  $\text{NC} \uparrow \text{O}$ ; 1, 279; 2, 367, 430, 460
- aus
  - Acylaminen  $\text{HN} \uparrow \text{C}$
  - Aethylenderivaten 1, 291; 2, 238/9; 3, 284/5
  - Azoverbindungen 1, 173, 398; 2, 411
  - Carbonsäureamiden durch Reduktion 1, 72; 2, 88, 102
  - , Hofmann'scher Abbau 2, 475/6
  - Carbonsäure-azidén, Abbau um 1 C-Atom 1, 389; 3, 402, 408
  - chloriden, Abbau um 1 C-Atom 3, 402
  - hydraziden, Abbau um 1 C-Atom 3, 414
  - Carbonsäuren, Abbau um 1 C-Atom 1, 338/9, 390; 2, 466
  - Formamiden 3, 27
  - Harnstoffen 1, 33
  - Hydrazonen 3, 39
  - Hydroxamsäuren, Abbau um 1 C-Atom 2, 478

## (Amine aus)

- Hydroxylaminen 3, 285
- Isonitrosoverbindungen 1, 360
- Mercaptanen 3, 390
- Nitrilen 1, 51—4; 2, 68—70; 3, 37
- Nitrosoverbindungen 1, 360; 2, 39
- Nitroverbindungen  $\text{HN} \uparrow\downarrow \text{O}$
- Oximen 1, 20; 2, 37, 47; 3, 20, 38
- Oxoverbindungen 1, 354—6, 634; 2, 388, 390, 394; 3, 301, 350
- Sulfonsäureamiden 1, 34
- p-Toluolsulfonsäureestern 2, 353
- Urethanen 1, 353, 2, 53, 138, 426, 443; 3, 25, 28, 189
- Ausg. f.
- Acetylsulfanilylamine 1, 274/5; 2, 311, 313
- Aethylenderivate 3, 746
- Alkohole 2, 218
- Alkylaryle 1, 613
- Aminopropanole 1, 291
- Aminosulfonsäuren 3, 507
- Arsine 3, 539
- Arylazophenole 2, 343
- Azoverbindungen 1, 265, 295; 2, 302/3; 3, 250, 252
- , symm. 3, 249
- Carbonsäureamide 2, 190
- Cyanamidoverbindungen 3, 383
- Cyanguanidine 3, 278
- Diazoverbindungen 3, 247
- Fluoride 3, 478
- Formamidine 3, 311/2
- Guanidine 2, 324, 456; 3, 392, 396
- N-Halogenamine 2, 306; 3, 260
- Harnstoffe 2, 323, 409; 3, 267, 272
- Hydrazine 1, 261; 2, 304
- Hydrazone 3, 290
- Isocyanate 1, 385
- Isothiocyanate 1, 401, 464; 3, 389
- Kohlenwasserstoffe  $\text{HC} \uparrow\downarrow \text{N}$
- Mercaptane 1, 717; 3, 517
- Nitramine 3, 299, 605
- Nitrosoverbindungen 3, 98
- Phenole 2, 229
- Sulfanilylamine 1, 276; 2, 311/2; 3, 262
- Thioäther 3, 518
- Thiocyanate 1, 470
- Thioformamide 1, 398/9; 3, 393
- Thioharnstoffe 1, 284, 363; 3, 530
- Urethane 3, 372

## — Derivate

- Carbobenzoxyderivate 1, 353; 2, 138, 426, 443; 3, 368
- Diacylamine 2, 367
- Phtaloylderivate 1, 332/3
- Xenylcarbamate 2, 323
- Uramidoderivate 2, 323, 409; 3, 746
- spezielle m. a. W. s.
- Aethylenamine
- $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbon-säureester
- Alkylamine (Alkylamino-)
- Arylamine (Arylamino-)
- Diamine
- $\alpha$ -Halogenamine
- Nitramine
- Oxyaminocarbonsäuren
- Taurinamide
- , ar.
- aus
- Oximen, hydroaromatischen 2, 778
- , prim.
- aus
- Aldehyden 1, 353
- Aminen, sek. 1, 75; 3, 26
- , tert. 1, 37
- Phtalimiden 2, 454, 651; 3, 23, 334, 363
- Ausg. f.
- Amine, tert. 1, 370; 2, 352, 429; 3, 318, 332, 366
- , sek. s. dort
- , sek.
- aus
- Acetylenderivaten 2, 330
- Acylaminen 2, 465
- Alkoholen 3, 353
- Aminen, prim. 2, 408
- u. Aethern 1, 296
- u. Enoläthern 3, 300
- u. Halogeniden  $\text{NC} \uparrow\downarrow \text{Hal}$
- u. Oxoverbindungen 1, 354 bis 356; 2, 386
- u. Phenolen 1, 341; 2, 407; 3, 343/4
- , tert. 1, 35, 37; 3, 353
- Carbonsäureamiden 1, 72; 2, 102
- Kohlenwasserstoffen u. Nitrosoverbindungen 3, 305
- Sulfonsäureamiden 2, 428, 459; 3, 21/2
- Thioäthern 2, 455
- , tert.
- als Zwischenprodukte 1, 606; 2, 695, 697; 3, 665
- aus
- Aethern 2, 541
- Aethylenderivaten 1, 291

- (Amine, *tert.* aus)
- Aminen, prim. 1, 370; 2, 352, 429; 3, 318, 332, 366
  - , sek. NC  $\uparrow$  Hal: 1, 278, 294; 2, 76, 692; 3, 332
  - Ammoniumsalzen, quartären 1, 793; 3, 762
  - —, Ausg. f.
  - Amine, prim. 1, 37
  - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 3, 665
  - Ammoniumsalze, quartäre 1, 793
  - Nitrile
  - — spezielle s.
  - Dialkylaminoacetonitrile
  - 3-Dialkylaminopropionitrile
- m-Amine*
- aus
  - $\alpha$ -Halogeniden 3, 371
- Aminoacridine*
- aus
  - Nitroacridinen 1, 23
- Aminoaldehyde*
- aus
  - Nitrokohlenwasserstoffen 1, 162
- Aminoalkohole*
- aus
  - Aethylenderivaten 1, 292
  - $\alpha$ -Bromcarbonsäuren 1, 75
  - Cyanhydrinen 1, 54
  - Halogenhydrinen (N-subst. Aminoalkohole) 3, 362
  - Ketonen 1, 681
  - Oxidoverbindungen 1, 277/8; 2, 317—9
  - , Methylierung 2, 437
- tert.- $\alpha$ -Aminoalkohole*
- aus
  - $\alpha$ -Aminocarbonsäureestern 3, 563
  - Ausg. f.
  - Desoxybenzoine 3, 598
- Aminocyclierung* (s. a. Amino-methylierung) 3, 679
- Aminocarbonsäureester* s. a.  $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbonsäure-ester
- $\alpha$ -Aminocarbonsäureester*
- Ausg. f.
  - tert.- $\alpha$ -Aminoalkohole 3, 563
- Aminocarbonsäuren* 3, 80
- aus ihren Salzen 3, 771
  - Ausg. f.
  - Hydrazinocarbonsäuren 1, 261
  - Sulfonamidocarbonsäuren 1, 271
  - spezielle s.
  - Asparaginsäuren, subst.
  - Oxyaminocarbonsäuren
- $\alpha$ -Aminocarbonsäuren*
- aus
  - Aminen, *tert.* 3, 665
  - $\alpha$ -Cyanurethanen 3, 189
- Halogeniden, Aufbau um 2 C-Atome 1, 644; 3, 674
- Hydantoinen 1, 568; 2, 223
- Oxooverbindungen, Aufbau um 1 C-Atom 1, 568
- , Aufbau um 2 C-Atome 3, 610
- Ausg. f.
- Acylaminoketone 3, 170
  - Diketopiperazine 1, 311
  - Oxazole 3, 170
  - , Derivate 3, 374
- N-Aminochinoline*
- aus
  - Chinolinen 1, 255
  - N-Nitrosochinolinen 1, 255
- Aminodisulfide*
- aus
  - Nitrodisulfiden 3, 14
- Aminogruppen* s. Amine u. Austausch
- $\alpha$ -Aminoketone* (s. a.  $\alpha$ -Amino-methylenketone)
- aus
  - Carbonsäurechloriden, Aufbau um 1 C-Atom 3, 334
  - $\alpha$ -Halogenketonen 3, 334
- $\beta$ -Aminoketone* (s. a. Aryl- $\beta$ -amino-ketone)
- aus
  - Ketonen 1, 599
- $\alpha$ -Aminoketone* 2, 45
- $\alpha$ -Aminomethylenketone*
- aus
  - $\alpha$ -Oxymethylenketonen 2, 725a
- Aminomethylierung* (s. a. Amino-alkylierung) 1, 599, 606; 2, 670; 3, 605—8, 617, 654/5
- $\alpha$ -Aminonitrile*
- aus
  - Aldehyden, Aufbau um 1 C-Atom 3, 609
- Aminophenole*
- Ausg. f.
  - Chinone 1, 173; 2, 300
- Aminopropanole*
- aus
  - Aminen u. Allylalkohol 1, 291
- Aminosäuren* s. Aminocarbonsäuren
- Aminosulfonsäuren*
- aus
  - Aminen 3, 507
  - Sulfaminsäuren 3, 504
- Aminothiazole*
- Ausg. f.
  - Thiazole 1, 92
- Aminothioäther*
- aus
  - Nitrothioäthern 3, 19

*Ammonium-chlorid* 1, 521; 2, 404; 3, 711  
*-fluorid* 3, 422  
*-formiat* 1, 329; 2, 388  
*-hydrogensulfit* 2, 395; 3, 395  
*-nitrat* 2, 394  
*-polysulfid*  $\text{OC} \cap \text{HC}$ ; 3, 394  
*Ammoniumsalze* 2, 829/30  
*—, quartäre* 2, 839; 3, 726, 746, 767/8  
*— — aus*  
*Aminen, prim.* 2, 437  
*—, tert.* 1, 793  
*— — Ausg. f.*  
*Amine, tert.* 1, 793; 3, 762  
*— — spezielle s.*  
*Acridiniumsalze*  
*Pyridiniumsalze*  
*Ammoniumsulfid* 1, 19  
*Anhydropyridinsulfonsäure* als Hilfsstoff 3, 508  
*Anhydrozucker* 2, 269, 273; 3, 167  
*Anile* s. Azomethine  
*Anilide* s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-anilide  
*Anlagerung*  
*— an die Kohlenstoff - Doppelbindung* (s. a. Aethylenderivate, Ausg. f.) von Halogeniden 3, 586/7  
*Nitrylchlorid* 1, 289  
*Thiochloriden* 3, 497  
*— an die Kohlenstoff-Dreifachbindung* (s. a. Acetylenderivate, Ausg. f.) 3, 500  
*— an die Kohlenstoff - Sauerstoff-Doppelbindung von Benzylcyanid* 1, 517  
*— an Diene von*  
*Schwefeldioxyd* 1, 459, 713  
*Anthracene*  
*— spezielle s.*  
*Anthrachinone*  
*Anthrone*  
*Oxyanthracene*  
*Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester* 1, 738; 2, 806  
*Anthrachinone*  
*— Ausg. f.*  
*Oxyanthracene, subst.* 1, 509  
*Anthrachinonring* 2, 797  
*Anthrapyridone* 3, 720  
*Anthrazoline* 2, 471  
*Anthrone* 1, 743, 760; 2, 662  
*Antimontrifluorid* 1, 452; 3, 485—7  
*Antimonverbindungen, metallorganische* 3, 543  
*Arndt-Eistert'scher Aufbau von Carbonsäuren* CC  $\uparrow$  Hal.o.H.  
*Aromatische Verbindungen* s. Arylderivate, Isocyclen

*Arsenosoverbindungen*  
*— aus*  
*Arsonsäuren* 3, 763  
*Arsenoverbindungen* 2, 572  
*— aus*  
*Arsonsäuren* 3, 532  
*Arsenpentoxyd* 3, 646  
*Arsentrichlorid* 3, 548  
*Arsine* 1, 504  
*— aus*  
*Aminen* 3, 539  
*— spezielle s.*  
*Chlor-arsine*  
*Cyan-*  
*Fluor-*  
*Mercapto-*  
*spiro-Arsoniumsalze* 2, 582  
*Arsonsäuren*  
*— aus*  
*Aminen* 2, 577  
*Diazoniumborfluoriden* 1, 501  
*— Ausg. f.*  
*Arsenosoverbindungen*  
*Arsenoverbindungen*  
*Arylacetonitrile*  
*— Ausg. f.*  
*Arylcabsonsäuren* 1, 244  
*Arylähylketone*  
*— aus*  
*Aryl- $\beta$ -aminoketonen* 2, 106  
 *$\beta$ -Arylalkylamine* 1, 76  
*Aryl-alkyle* s. Alkylaryle  
*-amine*  
*— Ausg. f.*  
*Diaryle* 1, 660—2, 699; 2, 701  
*Triazene* 1, 607  
 *$\beta$ -aminoketone*  
*— Ausg. f.*  
*Arylähylketone* 2, 106  
*-aminopyrimidine* 2, 453; 3, 469  
*— aus*  
*Methylthiopyrimidinen* 2, 455  
*-aminosulfonsäuren, Identifizierung* 2, 307  
*-arsonsäuren* s. Arsonsäuren  
*-azophenole*  
*— aus*  
*Aminen* 2, 343  
*-carbonsäuren* (s. a. Diphenylamin-carbonsäuren)  
*— aus*  
*Arylacetonitrilen* 1, 244  
*2-Arylchinoline*  
*— aus*  
*Chinolinen* 3, 599  
*Aryl-derivate* (s. a. Isocyclen, Heterocyclen, Kerne)  
*— spezielle m. a. W. s.*  
*Acenaphthene*  
*Aethylalkohole,  $\beta$ -arylsubst.*

- (*Arylderivate*)
- Alkylbenzole
  - Alkylnaphthaline
  - Bis-arylätthane
  - Dialkyldiarylätthylene
  - Diaryl-acenaphtenone
  - acroleine
  - carbinole
  - Diaryle
  - Diphenylätthanderivate
  - $\alpha$ -Nitrobenzaldehyde
  - Triarylmethane
  - essigsäureester 1, 712
  - glyoxylsäureester 1, 712
  - Arylierung* (s. a. Austausch von Wasserstoff)
    - über Aether 3, 690
  - $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäureester 1, 712
  - $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren
    - aus
      - Aryloxymalonsäureestern 3, 567
      - Oxomalonsäureestern 3, 567
    - Ausg. f.
      - $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren 3, 567
    - polyacylglykoside (s. a. p-Phenylazophenyl-polyacylglykoside) 3, 239
  - Ascaridol als Hilfsstoff 3, 496
  - Asparaginsäuren, subst. 1, 153
  - Aufbau*
    - um 1 C-Atom
      - Aldehyde aus Halogeniden 1, 683
      - $\alpha$ -Amino-carbonsäuren aus Oxo-verbindingen 1, 568; 3, 610
      - ketone aus Carbonsäurechloriden 3, 334
      - nitrile aus Aldehyden 3, 609
      - Carbonsäureamide aus Carbonsäuren 1, 631; 2, 708
      - Carbonsäuren aus Aldehyden 2, 654
      - aus Carbonsäuren  $\text{CC} \uparrow \text{N}$  Hal. o. H.
      - aus Halogeniden 1, 658, 685/6; 2, 726/7
      - aus Kohlenwasserstoffen 1, 530; 3, 555
      - $\beta$ -Ketocarbonsäuren aus Ketonen 1, 561, 784; 2, 646, 689, 827
      - Methylketone aus Carbonsäuren 2, 690
      - Nitrile aus Aldehyden 2, 752; 3, 662
      - $\alpha$ -Oxyketone aus Carbonsäuren 1, 626
      - um 2 C-Atome

- $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureester aus Oxoverbindungen 2, 737, 801
- $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden 1, 400, 566, 569/70; 2, 657
- Alkohole aus Halogeniden 1, 673 bis 676; 2, 733
- $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Aminen, tert. 3, 665
- aus Halogeniden 1, 644
- Carbonsäuren aus Halogeniden 1, 640/1; 2, 485, 719
- $\beta$ -Ketocarbonsäureester aus Carbonsäurechloriden 1, 649
- Lactone aus Oxidoverbindungen 3, 554
- $\beta$ -Oxycarbonsäureester aus Oxo-verbindingen 1, 690—3; 2, 737, 827
- $\alpha$ -Thioketocarbonsäuren aus Aldehyden 3, 662
- Aufspaltung* s. Spaltung, Ringöffnung
- Auramine* 3, 569
- Austausch*
  - von Acetyl gegen Brom 2, 499/500
  - Wasserstoff 2, 117; 3, 79
  - von Alkoxy gegen Alkoxy 2, 278
  - Halogen 2, 497/8, 501
  - bei Silanen 3, 421
  - von Alkylgruppen gegen Brom 3, 490
  - von Alkylthiogruppen gegen Hydroxyl 2, 276
  - Wasserstoff 2, 112—4
  - von Aminogruppen gegen Acoxygruppen 2, 220
  - Cyan 2, 705; 3, 666
  - Halogen  $\text{HalC} \uparrow \text{N}$
  - Hydroxyl 1, 191; 2, 218/9; 229, 233; 3, 183/4
  - Nitrogruppen 1, 114; 2, 131, 524
  - Sulphydryl 1, 717; 3, 517/8
  - Wasserstoff 1, 84—90, 92; 2, 103.
  - von Brom gegen [105/6]
  - Fluor 3, 483, 487
  - Jod 1, 450
  - von Carbalkoxygruppen gegen Wasserstoff 2, 160, 641, 648, 771
  - von Chlor gegen
  - Brom 3, 484
  - Fluor 1, 452; 3, 481, 483, 485
  - von Cyan gegen
  - Wasserstoff 2, 118; 3, 75
  - von Halogen gegen
  - Acetonyl 3, 676
  - Acoxygruppen 1, 211, 221; 2, 261; 3, 750
  - Aldehydgruppen 1, 683; 3, 692

- (Austausch von Halogen gegen)
- Alkoxy OC  $\rightleftharpoons$  Hal
  - Aminogruppen NC  $\rightleftharpoons$  Hal
  - Azidgruppen 1, 371
  - Cyan 1, 657/8, 663—6, 772; 2, 726 bis 729; 3, 682/3, 687—9
  - Hydroxyl 1, 205, 227; 2, 237; 3, 207, 218—20, 225, 227
  - Methyl 1, 632
  - Nitrogruppen 1, 372
  - Oxymethyl 2, 732
  - Sulphydil 1, 493—6; 3, 522
  - Sulfonsäuregruppen 1, 485, 488/9; 3, 523
  - Wasserstoff HC  $\rightleftharpoons$  Hal
  - von Hydroxyl gegen
  - Aminogruppen 1, 429; 2, 395; 3, 328
  - Halogen HalC  $\rightleftharpoons$  O
  - Sulfonsäuregruppen 1, 489
  - Wasserstoff HC  $\rightleftharpoons$  O
  - von Iminogruppen gegen
  - Schwefel 3, 515
  - von Mercaptogruppen gegen
  - Wasserstoff 1, 103
  - von Nitrogruppen gegen
  - Hydroxyl 3, 201
  - Methoxyl 3, 179, 600
  - von Nitrosogruppen gegen
  - Acetylgruppen 1, 292
  - von Quecksilber gegen
  - Halogen 1, 498/9; 2, 581
  - von Sauerstoff gegen
  - Schwefel im Ring 1, 467; 3, 513
  - Selen im Ring 3, 538
  - Stickstoff im Ring 1, 327; 2, 366, 387; 3, 302
  - von Schwefel gegen
  - Wasserstoff HC  $\rightleftharpoons$  S
  - von Sulfamidgruppen gegen
  - Wasserstoff 3, 71
  - von Sulphydil gegen
  - Hydroxyl 2, 275
  - von Sulfonsäuregruppen gegen
  - Aminogruppen 2, 458
  - Halogen 2, 528, 581
  - Hydroxyl 2, 268; 3, 229
  - von Wasserstoff gegen
  - Acyl 3, 626, 651
  - Aethylen 3, 753
  - Aldehydgruppen an ar. Kernen 1, 612, 616/7; 2, 689, 694, 702/3, 714; 3, 668, 670, 696
  - Allylgruppen 1, 638
  - Aminogruppen 2, 341, 491; 3, 288
  - Brommethyl 3, 659
  - Chloralkyl 3, 753
  - Chlormethyl 1, 584, 593—8; 3, 640, 644/5, 653
  - Cyan 3, 600
- 
- Deuterium 2, 574
  - Halogen HalC  $\rightleftharpoons$  H
  - Hydroxyl 1, 130/1, 159, 192, 451; 2, 142—5, 173; 3, 113
  - Methyl 1, 547, 592, 617, 643, 672; 2, 723—5a, 782
  - Nitrogruppen NC  $\rightleftharpoons$  H (NC  $\rightleftharpoons$  O)
  - Nitrosogruppen 2, 342, 344; 3, 294
  - Oxymethyl 1, 510, 575; 2, 588
  - Phenyl 1, 604; 2, 408, 700
  - Sulphydil 1, 462
  - Sulfonsäuregruppen 1, 460/1, 463; 2, 538, 540; 3, 506—8
  - partieller, von Chlor gegen
  - Wasserstoff 3, 64
  - Aza-dipyrrromethine* 1, 329
  - aus
  - $\beta$ -Cyanketonen 2, 389
  - fluorene 2, 477
  - fluorenone
  - Ausg. f.
  - Diazaphenanthrene 2, 333
  - indole 2, 772
  - phenoxazine 2, 407
  - pyrene 2, 675
  - Azide*
  - aus
  - Hydrazinen 3, 248
  - Azine*
  - aus
  - Ketonen 1, 615
  - Ausg. f.
  - Hydrazone 1, 615
  - Azlactone* s. Oxazolone
  - Azlacton-Synthese* 2, 654
  - p-Azo-azomethine* 3, 304
  - Azomethine*
  - aus
  - Aminen und Oxoverbindungen 2, 354, 400, 689
  - Nitrosoverbindungen 1, 298
  - Ausg. f.
  - Kohlenwasserstoffe 1, 91
  - Phenylhydrazone 1, 357
  - Azophenine* 2, 410
  - Azoverbindungen*
  - aus
  - Aminen u. Nitrosoverbindungen 1, 265; 2, 302/3; 3, 252
  - u. Nitroverbindungen 3, 250
  - Azoxyverbindungen 2, 845
  - Chinonen u. asymm. Hydrazinen 2, 392
  - Hydrazoverbindungen 2, 305; 3, 256
  - Nitroverbindungen 1, 252; 3, 251
  - Ausg. f.
  - Acylamine 2, 411
  - Amine 1, 173, 398
  - Azoxyverbindungen 2, 130

- (*Azoverbindungen*, Ausg. f.)
- Hydrazoverbindungen 1, 17—9
  - durch Kupplung 1, 295; 2, 371; 3, 289
  - spezielle s.
  - Aethylenazofarbstoffe
  - Arylazophenole
  - p-Azo-azomethine
  - o-Methylazoverbindungen
  - , symm.
  - aus
  - Aminen 3, 249
- Azoxyverbindungen*
- aus
  - Aminen u. Nitrosoverbindungen 2, 302
  - Azoverbindungen 2, 130
  - Hydroxylaminen 3, 253
  - Ausg. f.
  - Azoverbindungen 2, 845
- Azulene*
- aus
  - Indanonen 2, 612
- Barbier-Wieland'scher Abbau*  
s. Wieland
- Barbitursäurederivate* (s. a. Pyrimidinring) 1, 315, 325/6
- Bariumchlorid-Kohle* 3, 426
- Bariumhydroxyd* 1, 217, 458, 782; 2, 16/7, 50, 223, 273, 837, 840; 3, 81, 416, 610
- Bariummethyлат* 1, 4/5; 3, 5
- Bariumoxyd* 1, 324
- Siliciumdioxyd* 3, 727
- Bart'sche Reaktion* 1, 501; 2, 577
- Basen*
- aus
  - Basenhydrochloriden 2, 840
- Baudisch-Reaktion* 3, 298
- Bauxit* 1, 407
- Beckmann'sche Umlagerung* 1, 153, 783; 3, 82, 400
- Benzanthracene* 1, 780
- Benzanthrone, subst.* 1, 589
- Benzidin-Umlagerung* 2, 627
- Benzile*
- aus
  - Benzoinen 1, 156; 2, 622
  - Carbonsäurechloriden 1, 684
  - Ausg. f.
  - Benzilsäuren 2, 622
- Benzilsäuren*
- aus
  - Benzoinen über Benzile 2, 622
- Benzimidazole* (s. a. Alkylbenzimidazole)
- als Derivate von Zuckern 1, 340
  - , N-subst. 3, 379
- Benzofurane*
- aus
  - Cumarinen 3, 3
- Benzoine*
- aus
  - Aldehyden 1, 513; 2, 597; 3, 557
  - Ausg. f.
  - Benzile 2, 622
- Benzoisofurane*
- aus
  - Indanonen 3, 145
- Benzolringsystem* (s. a. Arylderivate, Cyclohexadiene, Cyclohexane, Hydrobenzolring) 2, 648; 3, 577, 633
- aus
  - Cyclonen 3, 578
- Benzopersäure* 2, 129, 164; 3, 450
- Benzophenarsazine* 3, 548
- Benzophenon* als Hilfsstoff 2, 127
- Benzopyryliumsalze* 1, 603
- Benzothiophene* s. Thianaphtene
- Benzoylbenzoësäureester* 2, 743
- Benzoylchlorid* als Hilfsstoff 2, 508
- Benzoylfluorid* als Hilfsstoff 3, 463
- Benzoylierung* s. Acylierung
- Benzoylperoxyd* als Hilfsstoff 2, 173; 3, 427, 442
- Benzylcyanid*
- Ausg. f.
  - Diphenyl-bernsteinsäure-mononitril 1, 517
  - Phenylcyancarbonsäureester 1, 647
- Benzylthiuroniumsalze*  
s. Thiuroniumsalze
- Bernsteinsäurederivate*
- aus
  - $\alpha,\beta$ -Athylen- $\alpha$ -cyancarbonsäure-estern 3, 583
  - Benzylcyanid 1, 517
- Berylliumsulfat*, wasserfreies 1, 742
- Bi-* s. a. Di-
- Bicyclooctan-Ringsystem* 1, 528
- Biguanide* 2, 325
- aus
  - Cyanguanidinen 3, 270
- Biosen*
- aus
  - Monosen 3, 161, 203
- Bisaryläthane* 1, 588
- Bisulfit* s. Sulfit
- Biurete, subst.*
- aus
  - Uretdionen 1, 283
- Blaise-Guérin*, Abbau von Carbonsäuren 1, 249
- Blaise'sche Reaktion* 3, 574
- Bleioxyde* 1, 130, 534; 2, 305, 761
- Bleitetraacetat* 1, 130, 159, 534; 2, 142/3

- Borfluorid* 1, 177, 578/9; 2, 202; 3, 118, 593  
*Borsäure* 1, 621; 2, 828; 3, 83, 667  
*Borsäureanhydrid* 2, 775  
*Borsäureester* 3, 159  
*Borsche* s. Pfitzinger  
*Bouveault-Blanc-Reduktion* 1, 64; 2, 89/90; 3, 49/50  
*Brasane* 3, 686  
*Brenztraubensäuren*, subst.  
 s.  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren  
*Brom* als Hilfsstoff 1, 35, 119/20, 465; 2, 293, 321, 569; 3, 120, 480  
 $\alpha$ -*Bromacetale*  
— Ausg. f.  
 Ketenacetale 3, 749  
*Bromacetamid* 1, 405; 2, 487  
 $\alpha$ -*Bromacetylverbindungen*  
 s.  $\alpha$ -Halogenketone  
*Bromat* 2, 622  
*p-Brombenzylthiuroniumsalze* 1, 791  
 $\alpha$ -*Bromcarbonsäuren*  
— aus  
 Carbonsäuren 1, 416, 451  
— Ausg. f.  
 $\alpha$ -Aminoalkohole 1, 75  
 $\alpha$ -Jodcarbonsäuren 1, 451  
 Mercaptocarbonsäuren 1, 496  
*Bromcyan* 3, 357, 383  
*Bromide* s. Halogenide, Austausch  
*Bromieren* s. Austausch von Wasser-  
 stoff gegen Halogen  
*Bromjod* 3, 444  
*Brommalonitril* 3, 684  
*Brommethylierung* 3, 659  
 $\alpha$ -*Brommethylketone*  
— Ausg. f.  
 $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren 2, 494  
*Bromphthalimid* als Hilfsstoff 3, 438  
*5-Brompyrrol-2-carbonsäuren*  
— Ausg. f.  
 $\alpha$ -Oxypyrrrole 1, 227  
 $\omega$ -*Bromstyrole*  
— Ausg. f.  
 Acetylenalkohole 1, 719  
*N-Bromsuccinimid* als Hilfsstoff 2, 491  
—, Bromierungen 1, 413; 2, 491/2  
—, Einführung von Doppelbindun-  
 gen OC  $\uparrow\downarrow$  H  
*Bucherer-Reaktion* 1, 341; 2, 229,  
 395; 3, 343  
*Bunte-Salze* s. Alkylthiosulfate
- Cadmium* 2, 740; 3, 694  
*Cadmiumcarbonat* 2, 274  
*Calcium-carbonat* 2, 343; 3, 149, 220  
 $\text{-chlorid}$  1, 518; 2, 149  
 $\text{-hydroxyd}$  1, 33  
 $\text{-oxyd}$  1, 575  
*Cannizzaro-Reaktion* 3, 33  
*Carbäthoxygruppe*, Abspaltung 2, 15  
*Carbäthoxylierung* 2, 253  
*Carbalkoxylactone* 3, 615  
*Carbamate*, Carbaminsäureester  
 s. Urethane  
*Carbamylfluoride* 2, 482  
*Carbazole*  
— aus  
 Triazolen 1, 614  
*Carbeniumsalze* s. Tetraaryl-  
 divinylen-carbeniumsalze  
*Carbobenzoxyderivate* von Aminen  
 2, 443; 3, 368  
—, Spaltung 1, 353; 2, 138, 426, 443;  
 3, 25  
*Carbonate* s. Kohlensäureester  
*Carbonat-Ion* als Hilfsstoff 2, 393  
*Carbonsäureamide* (s. a. Acylamine)  
— aus  
 $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren 3, 401  
 Aldoximen 3, 142  
 Aminen 2, 190  
*Carbonsäureaziden* (subst. Amide)  
 1, 359  
 $\text{-chloriden}$  2, 405/6, 418/9, 424 bis  
 426; 3, 364  
 $\text{-estern}$  1, 306/7; 2, 359—61; 3, 722  
 $\text{-hydraziden}$  (subst. Amide) 1, 359  
 $\text{-imiden}$  2, 322  
*Carbonsäuren* 1, 303—5, 352; 2,  
 393, 405/6; 3, 337, 339, 352,  
 460  
—, Aufbau um 1 C-Atom 1, 631;  
 2, 708  
— u. Harnstoffen 2, 461  
*Diazoketonen* 1, 631; 2, 216, 708  
*Iminoestern* 3, 127  
*Ketonen* 1, 362  
 $\gamma$ -Lactonen (subst. Amide) 2, 320  
*Mercaptanen* 3, 394  
*Methylketonen* 1, 151/2; 2, 180/a  
*Nitrilen* 1, 135; 3, 126/7  
— (sek. Amide) 1, 280  
— (subst. Amide) 3, 275  
*Nitrosoverbindungen* 1, 298  
*Phenylketonen* 2, 463, 725  
— Ausg. f.  
*Aldehyde* 1, 72  
*Amidine* 1, 351  
*Amine* 1, 72; 2, 88, 102  
—, Hofmann'scher Abbau 2, 475  
 bis 476  
*Carbonsäureimide* 2, 123  
*Carbonsäuremethyloxamide* 3, 657  
*Carbonsäuren* 2, 216, 725; 3, 188,  
 192  
*Nitrile* 1, 394/5; 2, 472; 3, 405—7  
*Urethane* 2, 337

*(Carbonsäureamide)*

- spezielle s.
- Aethanolamide
- Barbitursäuren
- Carbonsäureanilide
- Carbonsäuremethylolamide
- $\alpha$ -Cyancarbonsäureamide
- Lactame
- Oxycarbonsäureamide
- Peptide
- , Substitution über Carbonsäuremethylolamide 3, 657
- Carbonsäureanhydride*
- aus
  - Carbonsäuren 1, 178, 645; 2, 254, 295, 518
- Ausg. f.
  - Alkohole 3, 52
  - Carbonsäurechloride 1, 423/4
  - Dicarbonsäuren, Aufbau um 2 C-Atome 1, 650
  - Enollactone 1, 650/1
  - Ketocarbonsäuren 1, 519, 697; 2, 601, 740; 3, 566
  - Ketone 2, 640, 734; 3, 566
- Carbonsäureanilide* (s. a.  $\beta$ -Ketocarbonsäureanilide)
- aus
  - Carbonsäurechloriden 2, 122, 423
  - Carbonsäuren 2, 122; 3, 330
- Ausg. f.
  - Aldehyde 2, 122
- Carbonsäureazide*
- aus
  - Carbonsäurechloriden 3, 378, 402
  - Carbonsäurehydraziden 1, 260,
- Ausg. f. [359]
  - Acylamine 3, 408
  - Amine 3, 402, 408
  - Carbonsäureamide 1, 359
  - Harnstoffe 1, 388
  - Isocyanate 3, 286, 378
  - Triazol-o-dialdehyde 1, 290
  - Urethane 1, 247, 358, 389
- Carbonsäurechloride*
- aus
  - Carbonsäureanhydriden 1, 423/4
  - Carbonsäuren  $\text{HalC} \uparrow\downarrow \text{O}$
- Ausg. f.
  - Acylcyanide 3, 689
  - Acylperoxyde 3, 206
  - Aldehyde 1, 99—102
  - Alkohole 2, 101; 3, 52
  - Amine, Abbau um 1 C-Atom 3, 402
  - Benzile 1, 684
  - Carbonsäure-amide 2, 405/6, 418/9, 424—6; 3, 364
  - azide 3, 378, 402
  - ester 1, 203/4; 2, 277

- $\beta$ -Chlorthiolsäureester 3, 494
- $\alpha$ -Diazoketone  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal. o. H.}$
- $\alpha$ -Halogenketone 1, 623—5; 2, 521; 3, 334
- Hydroxamsäuren 2, 478
- Isocyanate, Abbau um 1 C-Atom 3, 378
- $\beta$ -Ketocarbonsäureester 1, 649; 3, 703
- Ketone  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{HalAlCl}_3$  2, 735/6, 738, 751; 3, 649
- Thiolsäureester 2, 101
- Thiolsäuren 1, 491
- Aethylencarbonsäurechloride
- Alkylchlorformate
- Carbonsäureester-chloride
- Carbonsäurederivate* (s. a. Bernstein-säurederivate)
- partielle u. gemischte 2, 147; 3, 114
- Carbonsäureester* (s. a. Acylierung, Carbonsäuren)
- aus
  - Carbonsäurechloriden 1, 203/4; 2, 277
  - Carbonsäuren  $\text{OC} \uparrow\downarrow \text{O}$ ; 1, 186/7, 203/4; 2, 214/5, 238, 259, 270; 3, 177
  - $\alpha$ -Diazoketonen 1, 190; 2, 771
  - $\alpha$ -Ketocarbonsäureestern 1, 561, 784/5; 2, 828
  - Nitrilen 3, 196a, 200
- Ausg. f.
  - Aethylenderivate 1, 736, 741; 2, 768, 804—6
  - Alkohole, prim., durch Reduktion 1, 64, 75; 2, 89/90; 3, 49/50, 52
  - , tert., durch Synthese 1, 682, 752/3; 2, 800; 3, 562/3, 733
  - Barbitursäuren 1, 315, 325/6
  - Carbonsäure-amide 1, 306/7; 2, 359—61, 405/6, 418/9, 424—6; 3, 722
  - hydrazide 1, 110, 308; 2, 365; 3, [317] Glycerine 2, 586
  - $\beta$ -Ketocarbonsäureester 1, 558 bis 560; 2, 771; 3, 621, 625, 721
  - $\alpha$ -Ketocarbonsäuren u. -ester s. Oxalestersynthese
  - $\alpha$ -Oxyketone 2, 586
  - $\alpha$ -Oxymethylencarbonsäureester 2, 641; 3, 245
  - spezielle s.
    - Acetobromzucker
    - Acetoxyverbindungen
    - $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureester
    - Alkylchlorformate
    - Aminocarbonsäureester
    - Arylessigsäureester

## (Carbonsäureester, spez. s.)

Carbonate  
Cyancarbonsäureester  
Ketocarbonsäureester  
Lactone  
Malonsäuremonoester, subst.  
Methoxycarbonsäureester  
Oxycarbonsäureester  
—, Verseifung  $\text{HO} \uparrow\downarrow \text{C}$   
—,  $\alpha$ -subst.  
— aus  
Ketenacetalen 3, 575  
**Carbonsäureester-chloride**  
— Ausg. f.  
Ketocarbonsäureester 1, 712  
**Carbonsäurefluoride** 3, 456, 463  
**Carbonsäurehalogenide** s. Carbon-  
säure-chloride, -fluoride  
**Carbonsäurehydrazide**  
— aus  
Carbonsäureestern 1, 110, 308;  
2, 365; 3, 317  
— Ausg. f.  
Aldehyde 1, 109/10  
Amine 3, 414  
Carbonsäureamide, subst. 1, 359  
Carbonsäureazide 1, 260, 359  
—, symm. 1, 266  
**Carbonsäureimide** (s. a. Glutarsäure-  
imide) 2, 363/4  
— aus  
Carbonsäureamiden 2, 123  
— Ausg. f.  
Carbonsäureamide 2, 322  
**Carbonsäure-methylol-amide**  
— aus  
Carbonsäureamiden 3, 657  
**Carbonsäuren** (s. a. Carbonsäure-  
ester)  
— aus  
Acetonitrilen, subst., Abbau um  
1 C-Atom 1, 244  
Aethylenderivaten  $\text{OC} \uparrow\downarrow \text{C}$   
Aldehyden 1, 128/9; 2, 141, 321;  
3, 112  
—, Aufbau um 1 C-Atom 2, 654  
Alkoholen 2, 185, 189; 3, 147, 153  
—, Aufbau um 1 C-Atom 2, 726  
 $\alpha$ -Bromketonen, Abbau um 1 C-  
Atom 1, 789; 2, 833  
Carbonsäureamiden 2, 216, 725;  
3, 188, 192  
Carbonsäureestern  $\text{HO} \uparrow\downarrow \text{C}$   
Carbonsäuren, Abbau um 1 C-  
Atom 1, 752  
—, Aufbau um 1 C-Atom  
 $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal. o.H.}$   
Carbonsäurethioamiden 2, 181; 3,  
141  
 $\alpha$ -Cyancarbonsäureamiden 3, 631

$\alpha$ -Diazoketonen 1, 627—30; 2,  
216, 771  
Diazooxyden 2, 235  
Endocarbonylverbindungen 3,  
129  
Halogeniden 3, 155, 723  
—, Aufbau um 1 C-Atom 1, 658,  
685/6; 2, 726/7; 3, 693  
—, — 2 C-Atome, Malonester-  
synthese 1, 564, 635, 639-44;  
2, 485, 711, 719-21  
 $\alpha$ -Ketoaldehyden 2, 297  
 $\alpha$ -Ketocarbonsäuren 1, 754/5; 2,  
827/8  
Kohlenwasserstoffen, Aufbau um  
1 C-Atom 1, 530; 3, 555  
— durch Oxydation 1, 169—72;  
2, 519; 3, 96, 152, 155/6  
Methylketonen 1, 151, 243; 2,  
181; 3, 141  
—, Abbau um 1 C-Atom 1, 237/8,  
243; 3, 236/7  
Nitrilen  $\text{OC} \uparrow\downarrow \text{N}$   
— Ausg. f.  
Aethylenderivate, Grignard-Syn-  
these 2, 800; 3, 733  
Aldehyde 1, 100, 105, 109/10; 2,  
122; 3, 83  
Alkohole, Reduktion 1, 63; 3, 51  
—, Synthese 3, 561  
Amine, Abbau 1, 338/9, 389/90; 2,  
466  
 $\alpha$ -Bromcarbonsäuren 1, 416, 451  
Carbonsäure-amide 1, 303-5, 352;  
2, 393, 405/6; 3, 337, 339, 352,  
460  
-anhydride 1, 178, 645; 2, 254,  
295, 518  
-anilide 2, 122; 3, 330  
-chloride  $\text{Hal.C} \uparrow\downarrow \text{O}$   
Carbonsäuren, Abbau 1, 752  
—, Aufbau  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal. o.H.}$   
Halogenide, Abbau um 1 C-Atom  
1, 453/4; 3, 489  
Ketone 1, 580  
— über Carbonsäurechloride  
 $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal. AlCl}_3$ ; 1, 695/6; 2,  
690/1  
Methylketone, Aufbau um 1 C-  
Atom 2, 690  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 451  
 $\alpha$ -Oxiketone, Aufbau um 1 C-  
Atom 1, 626  
—, Derivate:  
p-Brombenzylthiuroniumsalze 1,  
791  
Diamine, N,N'-diacylierte 2, 441  
— spezielle s.  
Acetylen-carbonsäuren  
Aethylen-

(Carbonsäuren, spez.)	
Aldehydo-	2-Aryl-4-oxy-
Amino-	Carbostyryle
Aryl-	Chinaldine
$\alpha$ -Brom-	Lepidine
5-Brompyrrol-2-	N-Nitrosochinoline
o-Carboxyphenylacetonitrile	<i>Chinoline, 1,2-Dihydro-, 2-subst.</i>
Carboxysulfanilylamine	— aus
$\alpha$ -Cyancarbonsäuren	Chinolinen 3, 568
$\beta,\beta$ -Dialkylbuttersäuren	<i>Chinolinphosphat</i> als Hilfsstoff 3, 421
Di-carbonsäuren	<i>Chinolinring</i>
$\alpha$ -Halogen-	— aus
Hydrazino-	$\alpha,\beta$ -Aethylenaminen 3, 713, 715
$\alpha$ -Jod-	Aminen nach Döbner-Miller 3, 571
Keto-	— nach Skraub 1, 590; 2, 676; 3, 646, 648
Malonsäuremonoester, subst.	$\alpha$ -Aminoaldehyden 1, 400, 572; 2, 651, 686
Mercaptocarbonsäuren	$\alpha$ -Aminocarbonsäureestern 3, 614
Methoxyacrylsäuren	Aniliden 3, 722
Oxy-carbonsäuren	— nach Knorr 3, 740—3
Sulfonamino-	Azomethinen 1, 609—11, 620, 763
$\alpha$ -Thioketo-	— nach Conrad-Limpach 3, 613, 714
—, verzweigte 2, 725	Isatinen 1, 555; 2, 602—4, 761; 3, 570/1
<i>Carbonsäurethioamide</i>	$\alpha$ -Nitroaldehyden 2, 649
— aus	<i>bz-Tetrahydro-</i> 2, 650
Methylketonen 2, 181; 3, 141	<i>1,2,3,4-Tetrahydro-</i> 2, 470
Nitrilen 2, 534/5	<i>Chinolone</i> s. Carbostyryle
— Ausg. f.	<i>Chinonchlorimide</i>
Carbonsäuren 2, 181; 3, 141	— aus
<i>Carbonylverbindungen</i> s. Oxoverbindungen	p-Nitrophenolen 1, 267
Carbostyryle 3, 113, 225/6	<i>Chinone</i>
<i>Carboxyaldehyde</i> s. Aldehydocarbonsäuren	—, Alkylierung 3, 701
<i>o-Carboxyphenylacetonitrile</i>	— aus
— aus	Aminophenolen 1, 173; 2, 300
Phtaliden 3, 558	Hydrochinonen 1, 161; 3, 241
<i>Caro'sche Säure</i> s. Sulfopersäure	Kohlenwasserstoffen 1, 168; 3, 146, 151
Chalkone 1, 550—3	Phenolen 1, 173
— Ausg. f.	— Ausg. f.
Flavanone 1, 150, 552/3; 3, 140	Aether 3, 119
<i>Chapman'sche Umlagerung</i> von	Azoverbindungen 2, 392
Iminoestern 2, 823	Dioxyarylthioverbindungen 3, 493
<i>Chinaldine</i> , Substituentenaustausch	Kohlenwasserstoffe 1, 66, 71; 2, 93
1, 201, 382	Sulfone 2, 533, 542
<i>Chinazolinring</i> (s. a. Alkylamino-chinazoline)	— spezielle s.
— aus	Dioxychinone
Indolring 1, 293; 3, 282	Oxynaphthochinone
4-Chinazolone 3, 316, 341, 355	<i>Chinonmonimine</i> s. Indophenole
<i>Chinolin</i> als Hilfsstoff 2, 443	<i>Chinoxaline</i> als Derivate von Kohlehydraten 1, 386
<i>Chinoline</i>	<i>Chinoxalinring</i> (s. a. Pyrazinring) 1, 350; 2, 378
— Ausg. f.	<i>Chlor</i> als Hilfsstoff 1, 115, 172, 463/4; 3, 418—20
N-Aminochinoline 1, 255	
2-Arylchinoline 3, 599	
1,2-Dihydrochinoline, 2-subst. 3,	
N-Nitrosochinoline 1, 255 [568]	
— spezielle s.	
4-Alkylamino-chinoline	
N-Amino-	
2-Aryl-	

- Chloracetylene*, subst. .  
 — aus  
   Dichloracetylen 1, 667
- Chloracridine* 2, 790—2; 3, 737
- Ausg. f.  
   Acridine 3, 69
- Chloral-Kondensation* 2, 677; 3, 604, 650
- Chloralkylierung* (s. a. Chlormethylierung) 3, 753
- $\omega$ -*Chlorallylverbindungen* 1, 702
- Chloramin-T* (s. a. Dichloramin-T) 2, 531
- Chloranil* als Hilfsstoff  $CC \uparrow H$
- Chlorarsine*  
 — Ausg. f.  
   Fluorarsine 3, 422
- $\gamma$ -*Chlorcrotylverbindungen*  
 — Ausg. f.  
   Methylketone 1, 225
- Chloressigsäure* als Hilfsstoff 2, 275
- Chloride* s. Halogenide, Austausch
- Chlorierung* s. Austausch von Wasserstoff gegen Halogen
- Chlorimide* s. Chinonchlorimide
- Chlorjod* 1, 419; 2, 493; 3, 443
- Chlormethyläther*  
 — aus  
   Alkoholen 3, 172
- Chlormethylierung* 1, 584, 593—8; 3, 640, 644/5, 653
- Chlorschwefel* 1, 462; 2, 632
- Chlorsulfonsäure* 1, 287; 3, 650
- $\beta$ -*Chlorthiolsäureester*  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden 3, 494
- Choline*, Acetylierung 2, 197
- Chromanring* 1, 678, 698
- Chromatographie*  
 — Spaltung von  
   Molekülverbindungen 2, 841  
   Razematen 2, 842
- Chromit-Katalysator* s. bei Kupfer u. Aluminium
- Chromonring* 1, 546, 552/3; 2, 642, 769
- , s. a.  
   3-Alkylchromone  
   Benzopyryliumsalze  
   Flavone (2-Phenylchromone)
- Chromoxyd-Aluminiumoxyd* 3, 708
- Chromoxyd-Kobalthydrat-Calciumcarbonat* 3, 149
- Chromsäure*, Chromtrioxyd  $OC \uparrow H$ ,  $OC \uparrow C$ ; 2, 289—92; 3, 69, 96, 510, 733, 761
- Chrysene* 1, 720
- Cinnoline* (s. a. 4-Oxycinnoline) 1, 322
- Cinnolinoxide* 2, 340
- Cinnolinringöffnung*, reduktive 2, 36
- Claisen* s. Darzens, Perkin-Umlagerung 2, 621
- Clemmensen-Reduktion*  $HC \uparrow O$
- Conrad-Limpach'sche Chinolinring-Synthese* 3, 613, 714
- Copyrinring* 2, 403
- Cumarano-cumarane* 3, 242
- Cumaranring* 1, 698; 2, 607
- Cumarine*  
 — Ausg. f.  
   Benzofurane 3, 3
- Cumarinring* 1, 591; 2, 635, 673, 682; 3, 641
- Öffnung* 1, 104; 3, 123
- Curtius'scher Abbau* 1, 338/9, 358, 389/90; 2, 427, 466; 3, 402, 408/9, 414
- Cyanäthyläther*  
 — aus  
   Phenolen 2, 157
- Cyanäthylierung* 3, 581
- Cyanamid*  
 — Ausg. f.  
   Chinazoline 1, 288  
   Guanidine 2, 324
- Cyanamidoverbindungen*  
 — aus  
   Aminen 3, 383  
   Isothioharnstoffen 3, 396
- Ausg. f.  
   Guanidine 3, 396
- $\alpha$ -*Cyancarbonsäureamide*  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäuren 3, 631
- Cyancarbonsäureester*  
 — spezielle s.  
   Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester  
    $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancarbonsäureester  
   Dialkylvinyl-alkylcyanessigester  
   Phenylcyancarbonsäureester
- $\alpha$ -*Cyancarbonsäureester*  
 — aus  
   Nitrilen 1, 563; 3, 623
- Ausg. f.  
    $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancarbonsäureester 1, 646; 2, 722
- Cyanguanidine*  
 — aus  
   Aminen 3, 278
- Ausg. f.  
   Biguanide 3, 270
- Cyanhydrine*  
 — aus  
   Oxidoverbindungen 3, 566  
   Oxoverbindungen 1, 520/1; 2, 595; 3, 553, 556
- Ausg. f.  
    $\alpha$ -Aminoalkohole 1, 54  
   Hydantoine 1, 309

- Cyanide* s. Nitrile, Austausch  
*Cyanine* (s. a. Trimethincyanine) 1, 582/3, 619, 714; 2, 696, 698, 753  
 — aus  
 Nitrosoverbindungen 2, 383  
*Cyanketone*  
 — Ausg. f.  
 Azadipyrromethine 2, 389  
*α-Cyanketone*  
 — aus  
 Nitrilen 2, 645, 652; 3, 623  
*Cyansulfonylchloride*  
 — aus  
 Sulfonylaminocarbonsäuren 2, 480  
*α-Cyanurethane*  
 — Ausg. f.  
 α-Aminocarbonsäuren 3, 189  
*Cyclische Aether* s. Aether  
*Cyclisierung* s. Ringschluß  
*Cyclo-* s. a. Ring-  
*Cyclo-alkanonringöffnung* 3, 281  
*-butanone* 1, 769  
*-hexadiene* 2, 819  
 — aus  
 Cyclopentadienonen 3, 579  
*-hexane* 1, 713  
*-hexanone* 2, 720  
*-hexenone* 3, 738  
*-hexylbenzole* 2, 678  
*-hydrazide* 1, 310  
*Cyclone*  
 — Ausg. f.  
 Benzolderivate 3, 578  
*Cyclo-pentadienone* 3, 618  
 — Ausg. f.  
 Cyclohexadiene 3, 579  
*-pentanring*  
 — aus  
 Dicarbonsäureestern 1, 560  
 — Ausg. f.  
 Pyridinring 2, 333  
*-pentantrione*  
 — aus  
 β-Keto-γ-enollactonen 3, 594  
*-pentene*  
 — aus  
 Halogeniden 3, 757  
*-pentenonaphthaline* 2, 777  
*-pentenophenanthren-Synthese* 2, 653  
*-pentenring* 1, 554; 3, 157  
*-propanring* (s. a. Tetracyclocopropane)  
 — aus  
 Aethylenderivaten 2, 615  
 Diazoverbindungen 3, 664  
 Dihalogeniden 3, 756
- Darzens-Claisen-Reaktion* 1, 634; 3, 681
- Decarboxylierung* HC ↑ C; 2, 160, 648, 771; 3, 81  
*Dehydratisierung*  
 — von  
 Alkoholen CC ↑ O  
 Carbonsäureamiden zu Nitrilen 1, 394/5; 2, 472; 3, 405—7  
 Oximen zu Nitrilen 1, 393  
*Dehydrierung* CC ↑ H  
 — von  
 Oxy- zu Oxo-verbindungen OC ↑ H  
 Ringketonen zu Phenolen und Kohlenwasserstoffen 3, 709  
*Delépine*, Oxydation von Aldehyden zu Carbonsäuren 1, 129  
*Denigès*, Reagens von — 2, 161  
*Desacetylierung* s. Verseifung  
*Desaminierung* s. Austausch von Aminogruppen gegen Wasserstoff  
*Desoxybenzoine*  
 — aus  
 α-Amino-tert.alkoholen 3, 598  
*Desoxyzucker*  
 — aus  
 Glucalen 2, 152  
*Deuterium* s. Austausch von Wasserstoff gegen —  
*Di-* s. a. Bi-  
*Diacylamine* 2, 367  
*Diäthylcarbonat* (s. a. Alkylcarbonate)  
 — Ausg. f.  
 α-Cyanearbonsäureester 1, 563  
*Diäthylsulfat* zur Aethylierung 1, 230  
*Dialkylaminoacetonitrile* 3, 628, 656  
*3-Dialkylaminopropionitrile* 3, 284  
*Dialkylbenzole* 1, 578  
*β,β-Dialkylbuttersäuren*  
 — aus  
 Alkylidencyanessigestern 2, 616  
*Dialkylcarbonate* s. Alkylcarbonate  
*Dialkylidarylätihylene* 1, 615; 2, 782  
*Dialkylvinyl-alkylcyanessigester*  
 — aus  
 Alkylidencyanessigestern 3, 675  
*Diamine* 3, 363  
 — aus  
 Iminen 3, 271  
 —, *N,N'-diacylierte* 2, 441  
*Diaryl-acenaphtenone* 2, 680  
*-acroleine* 2, 706  
*-carbinole*  
 — Ausg. f.  
 Triarylmethane 2, 679  
*Diaryle*  
 — aus  
 Arylaminen 1, 607; 2, 701  
 Arylhalogeniden 1, 660—2  
 Triazenen 1, 607

**Diazaphenanthrene** (s. a. Phenanthroline)  
 — aus  
   Azafluorenonen 2, 333

**Diazoacetylverbindungen** s.  $\alpha$ -Diazoketone

**Diazoäthan** zur Aethylierung 1, 185

**Diazoanhydride** s. Diazo-oxyde

**Diazoketone**  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden  $CC \uparrow Hal.$   
     o. H.  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Acetoxyketone 2, 211/2; 3, 182  
   Carbonsäureamide 1, 631; 2, 216,  
     708  
   Carbonsäureester 1, 190; 2, 771  
   Carbonsäuren 1, 627—30; 2, 216  
    $\alpha$ -Halogenketone 1, 623—5; 2,  
     521; 3, 334, 475  
   Methylketone 3, 59/60  
    $\alpha$ -Oxyketone 1, 626; 2, 230

**Diazokupplung** 1, 607/8, 613; 2, 700

**Diazomethan**  
 — Ausg. f.  
   Pyrazol-o-dialdehyde 1, 532

**-Synthesen**  $CC \uparrow Hal.o.H.$

**Diazonium-borfluoride** 1, 258

**-Salze** 1, 256—9  
 — Ausg. f.  
   Arsonsäuren 1, 501  
   -cobaltinitrite 1, 259  
   -eisenkomplexsalze 2, 526  
   -salze 1, 256—9  
 — Ausg. f.  
   Hydrazone 2, 462, 813  
 —, Stabilisierung 1, 253  
 —, Zersetzung 1, 88  
**-sulfate**  
 — Ausg. f.  
   Phenole 1, 194

**Diazo-oxyde**  
 — aus  
   Aminen 2, 300  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäuren 2, 235  
   Phenole 2, 104

**Diazotierung** s. Natriumnitrit

**Diazoverbindungen**  
 — aus  
   Aminen 3, 247  
   Hydrazonen 3, 255  
   Nitrosourethanen 3, 257  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäureester  $OC \uparrow N.o.H.$   
   Cyclopropanring 3, 664

**Dibenzo-monothianaphthyrone** 2, 629

**$\alpha,\beta$ -Dibromäther**  
 — aus  
   1,1-Alkoxychloriden 2, 731

**Dicarbonsäureester**  
 — spezielle s.  
   Acetylendicarbonsäureester  
    $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -dicarbonsäureester  
   Aryloxymalonsäureester  
   Diketodicarbonsäureester  
    $\alpha$ -Halogendifcarbonsäureester  
   Malonsäureester, disubst.  
   Oxomalonsäureester

**Dicarbonsäuren**  
 — aus  
   Aldehyden, Synthese 3, 631  
   Carbonsäureanhydriden 1, 650  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureestern 2,  
     159/60  
 — Ausg. f.  
   Ringketone 1, 782; 2, 824—6

**$\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren**  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Halogen- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure-  
     ester 1, 409; 3, 451

**Dichloracetylen**  
 — Ausg. f.  
   Chloracetylene, subst. 1, 667

**Dichloramin-T** (s. a. Chloramin-T)  
 1, 414

**Dicyandiamid** als Hilfsstoff 3, 337/8

**Dieckmann-Kondensation** 1, 558—60;  
 2, 771; 3, 499, 721

**Diels-Alder-Reaktion** s. Dien-  
 synthesen

**Diene**  
 —, Anlagerung an Schwefeldioxyd 1,  
 459, 713

**Dienone**  
 — Ausg. f.  
   Phenole 3, 597

**Diensynthesen**  $CC \downarrow CC$ ; 1, 713

**— von Lactonen** 2, 609

**Diguanide** s. Biguanide

**Dihalogenide**  
 — Ausg. f.  
   Cyclopropanring 3, 756

**1,2-Dihalogenide**  
 — Ausg. f.  
   Aethylenderivate 1, 772, 776/7; 2,  
     815/6; 3, 755  
   Ketone 2, 818

**$\alpha,\alpha$ -Dihalogenketone**  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 3, 204

**Diketen**  
 — Ausg. f.  
   Acetessigsäure-amide 3, 743  
     -ester 3, 130

**$\alpha,\gamma$ -Diketocarbonsäureester**  
 — aus  
   Ketonen 1, 784

- Diketodicarbonsäureester**
- aus
  - Aldehyden 3, 738
- Diketone**
- aus
  - Acetylenalkoholen 2, 163
  - Triketonen 3, 759
- $\alpha$ -Diketone** (s. a. Benzile)
- aus
  - $\alpha$ -Isonitrosoketonen 3, 193/4
- Ausg. f.**
- Isocyclen 3, 633
- , Isonitrosoderivate aus Ketonen** 1, 317, 320, 783; 2, 145; 3, 297
- $\beta$ -Diketone** (s. a.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diketone)
- aus
  - Methylketonen 1, 556, 579
  - , Ringschlüsse 2, 403
  - , Spaltung 3, 580
  - , cycl., Ringöffnung 3, 580
- $\gamma$ -Diketone**
- aus
  - Furanen 1, 133
  - Ausg. f.
  - Cyclopentene 1, 554
- Diketopiperazine**
- aus
  - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 1, 311
- Diketo-tricarbonsäureester**
- aus
  - Enollactonen 1, 651
- Dimerisierung** 1, 545, 660—2, 668; 2, 701, 730; 3, 249, 251, 660, 685
- , Kolbe-Synthese 1, 715/6
  - , oxydative 2, 176, 630-3; 3, 601-3
- p-Dimethylaminobenzaldehyd**
- Ausg. f.
  - Trimethincyanine 2, 688
- Dimethylcinnilin** als Hilfsstoff 2, 137, 442, 502; 3, 90, 211, 457
- Dimethylsulfat** OC  $\downarrow$  S
- Dinitrophenyl-hydrazone** 1, 342, 347/8
- urethane** als Derivate von Alkoholen 1, 247
- Dinitrosoverbindungen**
- aus
  - Phenolen 2, 344
- Dinitroverbindungen** (s. a. Dinitronaphtaline)
- aus
  - Aethylenderivaten 3, 279
- Ausg. f.**
- Nitramine 1, 24/5; 3, 15
- 1,1-Dinitroverbindungen**
- aus
  - Oximen 3, 273
- Dioxyarylthioverbindungen**
- aus
  - Chinonen 3, 493
- Dioxychinone** 1, 514/5, 581
- Dioxyindole**
- aus
  - Isatogenen 2, 2
- Ausg. f.**
- Chinazolinring 3, 282
- Diphenyläthan-derivate** s. 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan(DT)-derivate
- Diphenylaminocarbonsäuren** 2, 445
- Diphenyle** s. Diaryle
- 2,3-Diphenylindole** 3, 658
- Diphenyl-oxybernsteinsäure-mono-nitril**
- aus
  - Phenylglyoxylsäure u. Benzylcyanid 1, 517
- Diselenide**
- aus
  - Seleniden 3, 533
- Disulfide** (s. a. Polysulfide)
- aus
  - Alkylthiosulfaten 1, 487
  - Halogeniden 1, 485, 487; 2, 570
  - Mercaptanen 1, 455
  - Thiocyanaten 2, 530
- Ausg. f.**
- Sulfonsäuren 1, 119
- spezielle s.**
- Amino-disulfide
  - Nitro-
  - Thiokohlensäure-
- Dithiochloride** 3, 501
- Dithio-isoindigo**
- aus
  - Phtalonitril 1, 525
- Dithionit** s. Hyposulfit
- Döbner-Miller'sche Chinolinsynthese** 3, 571
- Döbner-Synthese** 1, 569/70; 2, 657
- Doppelbindung** (s. a. Aethylenderivate)
- , Wanderung 2, 620; 3, 675
- Dowtherm-A** 3, 93
- Dreifachbindung** s. Acetylenderivate
- Duff-Reaktion** 1, 621; 3, 667
- Einführung von funktionellen Gruppen** s. Austausch v. Wasserstoff
- Eisen** 1, 27; 2, 4, 46; 3, 17, 490
- (III)-chlorid** 1, 23, 668; 2, 176, 334, 526, 746; 3, 123, 410, 510
- nitrat** 1, 294
- (III)-oxyd** 2, 633
- (II)-salze** 2, 46
- sulfat** 1, 173, 246; 2, 812; 3, 241
- (III)-verbindungen** 3, 603
- Elektrolyse** HC  $\downarrow$  CC, HC  $\uparrow$  O; 1, 252, 292; 3, 146, 244
- Emulsin** als Hilfsstoff 3, 161

- Endocarbonylverbindungen* 3, 578  
 — Ausg. f.  
 Benzolring  
 Carbonsäuren 3, 129
- Enoläther*  
 — aus  
 Acetalen 3, 712  
 — Ausg. f.  
 Amine, sek. 3, 300  
 Ketone
- Enolderivate* 3, 215
- Enollactone* (s. a.  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -enollactone)  
 — aus  
 Carbonsäureanhydriden 1, 650/1  
 — Ausg. f.  
 Diketo-tricarbonsäureester 1, 651
- Entwässerung* (s. a. Dehydratisierung)  
 — durch azeotrope Destillation 1, 229; 2, 596
- Enzyme* als Hilfsstoffe s. Emulsin, Papain
- Epimerisierung*  
 — von  
 Kohlehydraten 2, 837/8  
 Steroiden 1, 233; 2, 618
- Epoxyde* s. Oxidoverbindungen
- Erdalkalien u. seltene Erden* 2, 824/5
- Ester* s. Carbonsäure-, Sulfonsäureester
- Esterkondensation* 1, 558—60; 2, 771; 3, 621/2, 625, 638, 721
- Fehlingsche Lösung* 1, 156
- Fenske-Kolonne* 3, 174
- Fettvadjian* s. Ullmann
- Filmreaktor* 1, 168
- Fischer'sche Indolsynthese* 2, 812-4; 3, 744
- Fittig* s. Wurtz-Fittig-Synthese
- Flavanone*  
 — aus  
 Chalkonen 1, 150, 552/3; 3, 140
- Flavazole*, 1-Phenyl- 3, 336
- Flavine* s. Isoalloxazine
- Flavone*  
 — aus  
 Chalkonen 1, 245; 2, 288
- Flavonole* 2, 656  
 — aus  
 Pyryliumsalz-methyläthern 2, 279
- Fluor-arsine*  
 — aus  
 Chlorarsinen 3, 422
- borsäure* 3, 478
- bromide* 3, 433
- Fluorenonring* 2, 776, 810  
 — nach Scholl 2, 754
- Oeffnung* 3, 117
- Fluoride* (s. a.  $\alpha,\beta$ -Aethylenfluoride, Austausch, Halogenide)  
 — aus  
 Aminen 3, 478
- Fluorsilane* 3, 486
- Fluorwasserstoffsäure* CC  $\uparrow$  O; 3, 652
- Formaldehyd* als Hilfsstoff 2, 225  
 —, Aminomethylierung 1, 599, 606; 2, 670; 3, 605—8, 617, 654/5  
 —, Brommethylierung 3, 659  
 —, Chlormethylierung 1, 584, 593-8; 3, 640, 644/5, 653  
 —, Methylierung 1, 592; 3, 661  
 —, Oxymethylierung 1, 510, 575; 2, 588  
 — Ausg. f.  
 Aminoacetonitrile 3, 656  
 Methylendiaryle 1, 547; 3, 163  
 Nitramine 3, 605
- Formamide* 2, 358, 391, 675; 3, 724  
 — Ausg. f.  
 Amine 3, 27
- Formamidine*  
 — aus  
 Aminen 3, 311/2  
 — Ausg. f.  
 $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbon-säureester 3, 663
- 2-Formylpyrrole*  
 — aus  
 2-Methylpyrrolen 1, 159
- Friedel-Crafts-Synthesen* CC  $\uparrow$  Hal.  
 $AlCl_3$ ; 1, 519, 580, 645  
 —, Abspaltung von Substituenten 2, 126
- Fries'sche Verschiebung* 1, 537/8; 2, 623
- Furane, Diensynthese* 1, 529  
 —, Hydrierung 1, 57/8  
 — spezielle s.  
 Acetylfurane  
 Benzofurane  
 Furfurylidienverbindungen
- , Dihydro-*  
 — aus  
 1,2-Oxidoverbindungen 2, 182  
 — Ausg. f.  
 $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\gamma$ -lactone 2, 188
- , Tetrahydro-* 2, 594, 768
- Furanring* 1, 659; 2, 184, 239, 294, 496, 663; 3, 157, 169  
 — aus  
 Acetylenalkoholen 2, 163  
 Cyclopantanonen 3, 145  
 — Ausg. f.  
 Pyranring 3, 732
- Oeffnung* 2, 149, 520, 770; 3, 2, 89
- Furazane* 3, 12

*Furfurylidienverbindungen* 1, 544,  
548/9

*Gabriel'sche Aminsynthese* 2, 362,  
454

*Gallensäurederivate* 2, 425

*Gattermann-Koch-Synthese* 1, 616-8;  
3, 696

*Gattermann-Kupfer* 1, 439/40

*Girard-Reagenz T* 1, 141

*Glaspulver* 1, 784/5; 2, 827

*Glucal* 2, 807

— Ausg. f.

Desoxyzucker 2, 152

*Glucosidaminopyrimidine* 2, 404

*Glutarsäureimide*

— Ausg. f.

2,6-Dichlorpyridine 3, 471

*Glycerine*

— aus

Carbonsäureestern u. Ketonen 2,  
586

*Glycidsäureester*

— aus

$\alpha$ -Halogencarbonsäureestern u.  
Oxoverbindungen 1, 634; 3,  
681

— Ausg. f.

Oxoverbindungen 3, 77

*Glykolacetate*

— aus

Aethylenderivaten 1, 139

— Ausg. f.

Ketone 1, 139

*Glykolbenzoate*

— aus

Aethylenderivaten 2, 173

*Glykole*

— aus

Aethylenderivaten 1, 145-9; 2,  
164, 171, 177/8

Aldehyden durch bimolekulare  
Reduktion 1, 689

Oxidooverbindungen 1, 126; 2, 146,  
151, 164

$\alpha$ -Oxyketonen 2, 63

— Ausg. f.

Aldehyde, Abbau um 1 C-Atom  
2, 299

Ketone 3, 138

*1,2-Glykolmonoäther*

— Ausg. f.

Aldehyde 3, 144

*Glykoside* (s. a. Aether, Arylpoly-  
acylglykoside, Kohlehydrate)

— Ausg. f.

Uronsäuren 2, 189; 3, 148

— Spaltung 1, 8, 10; 2, 25/6; 3, 8/9

*Glyoxale* s.  $\alpha$ -Ketoaldehyde

*Glyoxalidone*

— aus

Oxazolonen 3, 325

*Glyoxaline* s. Imidazole

*Glyoxylsäuren* s.  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren

*Gomberg'sche Reaktion* s. Diazo-  
kupplung

*Grignard-Synthesen* s. Magnesium,  
Lithium

*Guanidine*

— aus

Aminen u. Cyanamiden 2, 324;  
3, 396

— u. Isothioharnstoffen 2, 456;  
3, 392, 396

— Ausg. f.

Pyrimidine 1, 344; 2, 369

— spezielle s.

Cyanguanidine

Diguanide

Guanidinopyrimidine

Sulfanilylguanidine

*Guanidinopyrimidine* 2, 432

*Halbacetale*, innere

— Ausg. f.

Lactone 2, 293

*Halogen* als Hilfsstoff OS  $\downarrow$  S (s. a.  
bei den einzelnen Halogenen)

-Abspaltung CC  $\uparrow$  Hal

-Anlagerung HalC  $\downarrow$  CC

-Austausch s. dort

$\beta$ -Halogenacetale

— aus

$\alpha$ - $\beta$ -Aethylenaldehyden 2, 483  
 *$\alpha$ -Halogenamine*

— Ausg. f.

Ketone 2, 222

*N-Halogenamine*

— aus

Aminen 2, 306; 3, 260

*$\alpha$ -Halogencarbonsäureester*

— Ausg. f.

Glycidsäureester 1, 634; 3, 681

*$\omega$ -Halogencarbonsäureester*

— Ausg. f.

$\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäure-  
ester 1, 649

*$\alpha$ -Halogencarbonsäuren* s.  $\alpha$ -Brom-  
carbonsäuren

*$\alpha$ -Halogen- $\alpha$ , $\omega$ -dicarbonsäureester*

— aus

$\alpha$ , $\omega$ -Dicarbonsäuren 1, 409; 3, 451

*Halogenhydride*

— aus

Aethylenderivaten 1, 405; 2, 488

— Ausg. f.

Aminoalkohole, N-subst. 3, 362

Oxidooverbindungen 2, 296; 3, 243

*Halogenide* (s. a. Austausch)

- aus
  - Aethern 1, 436; 2, 497/8, 501, 520; 3, 452/3
  - Aethylenderivate HalC $\downarrow$  CC
  - Alkoholen HalC $\uparrow\downarrow$  O
  - Carbonsäuren, Abbau um 1 C-Atom 1, 453/4; 3, 489
  - N-Oxyden 3, 450
  - Sulfonsäurehalogeniden 3, 488
  - Thioäthern 2, 527
  - p-Toluolsulfonsäureestern 1, 422; 2, 121, 505; 3, 455
- Ausg. f.
  - Acetylencarbonsäuren 1, 654
  - Acetylenderivate 2, 815/6
  - Aether OC $\uparrow\downarrow$  Hal
  - Alkohole, Aufbau um 2 C-Atome 1, 673—6; 2, 733
  - Alkylthiosulfate 1, 487
  - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren, Aufbau um 2 C-Atome 1, 644; 3, 674
  - Carbonsäuren 3, 155, 723
  - , Aufbau um 1 C-Atom 1, 658, 685/6; 2, 726/7; 3, 693
  - , Aufbau um 2 C-Atome, Malonester-Synthese 1, 564, 635, 639—44; 2, 485, 711, 719—21
  - Disulfide 1, 485, 487; 2, 570
  - Hydrazine 3, 68
  - Kohlenwasserstoffe, Synthese 1, 633; 2, 710/b
  - Phosphinsulfide 3, 546
  - Phosphorsäureester 3, 217
  - Selenole 3, 547
  - Sulfonsäureamide 1, 377; 2, 459
  - Thioäther 1, 713; 2, 558; 3, 529
- Derivate:
  - Thiuroniumsalze 2, 550
  - spezielle m.a.W.s.
  - Acetobromzucker
  - Aethylenthalogenide
  - 1,1-Alkoxyhalogenverbindungen
  - $\alpha$ -Alkoxyhalogenverbindungen
  - $\alpha$ -Bromacetale
  - 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren
  - Chloracetylene, subst.
  - Chlormethyläther
  - $\beta$ -Chlorthiolsäureester
  - $\alpha,\beta$ -Dibromäther
  - Dichloracetylen
  - 1,2-Dihalogenide
  - 2-Nitrohalogenide
  - $\alpha$ -Oxyhalogenide
  - Polyhalogenide
  - 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan-(DT)-derivate
- o-Halogenide
  - Ausg. f.

m-Amine unter Umlagerung 3, 371

 $\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäureester

- aus
- $\omega$ -Halogencarbonsäureestern 1, 649
- $\alpha$ -Halogenketone (s. a.  $\alpha$ -Brommethylketone)
  - aus
  - Carbonsäurechloriden über  $\alpha$ -Diazoketone 1, 623—5; 2, 521; 3, 334
  - Diazoketonen 3, 475
- Ausg. f.
  - $\alpha$ -Aminoketone 3, 334
  - Carbonsäuren, Abbau um 1 C-Atom 1, 789; 2, 833
  - $\alpha$ -Ketoaldehyde 1, 198/9
  - Methylketone 3, 63
- $\beta$ -Halogenketone
  - aus
    - Aethylenderivate 2, 617
  - 1,4-Halogenketone s.  $\beta,\gamma$ -Athylen-1,4-bromketone
- Halogenphthalide
  - aus
    - Phtaliden 3, 154
  - Ausg. f.
    - $\alpha$ -Aldehydocarbonsäuren 3, 154
    - Phtalazone 3, 369
- Halogensilane
  - Ausg. f.
    - Alkoxysilane 3, 107
- N-Halogensulfonsäureamide
  - aus
    - Sulfonsäureamiden 3, 259
- 2-Halogenthioäther
  - aus
    - Aethylenderivate 3, 497
- Halogenwasserstoff
  - Abspaltung aus Halogeniden CC $\uparrow$  Hal
  - Anlagerung an die Kohlenstoff-Dreifachbindung 1, 406
- Harnsäuren 1, 360
- Harnstoff
  - als Hilfsstoff 3, 329
  - Ausg. f.
    - Oxazolidin-dione 1, 316
- Alkylsulfate 3, 766
- Harnstoffe (s. a. Bi-harnstoffe, Nitroharnstoffe)
  - aus
    - Aminen 2, 323, 409; 3, 267, 272
    - Carbonsäureaziden 1, 388
  - Ausg. f.
    - Amine 1, 33
    - Carbonsäureamide 2, 461
  - zur Charakterisierung von Aminen 2, 323, 409

**Heterocyclen**

- , Isomerisierung 2, 629
- spezielle
  - mit einem O-Atom s.
  - Brasane
  - Chromone
  - Cumarine
  - Benzoisofurane
  - Furane
  - Pyrane
  - Xanthene
  - mit einem N-Atom s.
  - Acridine
  - Anthrapyridone
  - Azafluorene
  - Carbazole
  - Chinoline
  - Indole
  - Indolizine
  - Isochinoline
  - Phenanthridine (9-Azaphenanthrene)
  - Pyridine
  - Pyrrole
- mit einem Heteroatom außer O u. N, s.
- Isoarsindoline
- Seleno-isochromane
- Selenophene
- Telluro-isochromane
- Thianaphtene (Benzothiophene)
- Thio-isochromane
- Thiophene
- mit zwei O-Atomen, s.
- Cumarano-cumarane
- mit zwei N-Atomen, s.
- Anthrazoline (1,5-Diaza-anthracene)
- Azaindole
- Benzimidazole
- Chinazoline (1,3-Diazanaphthaline)
- Chinoxaline (1,4-Diazanaphthaline)
- Cinnoline (1,2-Diazanaphthaline)
- Copyrine (2,7-Diazanaphthaline)
- Cyclohydrazide (1,2-Diazin-Ringsystem)
- Diazaphenanthrene
- Imidazole (Glyoxaline)
- Indazole
- Napthyridine (Diazanaphthaline)
- Phenanthroline (Diazaphenanthrene)
- Phenazine (5,10-Diazaanthracene)
- Phtalazine (2,3-Diazanaphthaline)
- Pyrazine
- Pyrazole
- Pyrimidine
- Uretidine (1,3-Diazacyclobutan-Ringsystem)

*mit zwei verschiedenen Heteroatomen, s.*

- Benzophenarsazine
- Dibenzo-monothia-naphthyron
- Isoxazole
- Oxazole
- Selenazole
- Thiazole
- mit drei u. mehr Heteroatomen, s.*
- Azaphenoxazine (2,10-Diaza-9-oxa-anthracen-Ringsystem)
- Flavazole (1-Pyrazolo[3,4-b]-chinoxaline)
- Isoalloxazine (1,3,9,10-Tetraaza-anthracen-Ringsystem)
- Purine
- Pyrimido[4,5-b]pyrazine (1,3,5,8-Tetraazanaphthaline)
- Sydone
- Tetrazole
- Thienoimidazole (Thiophenoimidazole)
- Triazafluorene
- Triazine
- Triazole

*N-Heterocyclen, 1,2-Dihydro-, subst. 3, 568*

*Hexamethylentetramin als Hilfsstoff 1, 621; 2, 228, 447, 702; 3, 222, 667*

*Hinsberg-Reaktion 2, 533*

*Hoesch-Synthese von Ketonen 2, 606/7*

*Hofmann'scher Abbau von Ammoniumsalzen, quartären 2, 839; 3, 746*  
*Carbonsäureamiden 2, 337, 464, 475/6*

*Hydantoin 1, 568; 2, 655*

- aus Cyanhydrinen 1, 309
- Ausg. f.  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 1, 568; 2, 223

*Hydrazide s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-hydrazide*

*Hydrazine*

- aus
  - Aminen 1, 261; 2, 304
  - Azoverbindungen s. Hydrazoverbindungen
  - Halogeniden 3, 68
  - Nitrosaminen 1, 255; 2, 40
- Ausg. f.
  - Azoverbindungen 2, 392
  - Kohlenwasserstoffe 3, 68
- Hydrazinhydrat 2, 43; 3, 14, 23/4*
- Hydrazinocarbonsäuren*
- aus
  - Aminocarbonsäuren 1, 261

- (*Hydrazinocarbonsäuren aus*)  
Halogencarbonsäuren 1, 368
- Hydrazone**
- aus
    - Aminen 3, 290
    - Azinen 1, 615
    - Diazoniumsalzen 2, 462, 813
    - Oxoverbindungen 1, 299/300, 342, 347/8, 615; 2, 396/7; 3, 307, 744
  - Ausg. f.
    - Aethylenderivate, symm. 1, 615
    - Amine 3, 39
    - Diazoverbindungen 3, 255
    - Sulfone 1, 615
  - spezielle s.
    - $\alpha$ -Ketocarbonsäureester-phenylhydrazone
    - Osazone
- Hydrazoverbindungen**
- aus
    - Azoverbindungen 1, 17—9
  - Ausg. f.
    - Azoverbindungen 2, 305; 3, 256
- Hydride** als Hilfsstoffe s. Natrium-, Lithium-aluminium-hydrid
- Hydrierung** (s. a. Reduktion) HO, HN, HC
- , partielle 2, 86/7
  - , selektive 1, 62; 2, 82, 85
  - , totale 3, 54
- Hydrobenzolring** durch Diensynthese CC $\downarrow$ CC; 1, 713
- Hydrochinon** als Hilfsstoff 2, 834
- Hydrochinone**
- Ausg. f.
    - Chinone 1, 161; 3, 241
- Hydrolyse** HO $\downarrow$ C, HN $\downarrow$ C
- Hydroperoxyde**, Alkylierung 1, 232
- Hydrosulfit** 2, 812
- Hydroxamsäurechloride**
- Ausg. f.
    - Nitriloxyde 3, 411
- Hydroxamsäuren**
- aus
    - Carbonsäurechloriden 2, 478
  - Ausg. f.
    - Amine, Abbau um 1 C-Atom 2, 478
- Hydroxylamin** als Hilfsstoff 3, 285
- Hydroxylamine**
- aus
    - Nitroverbindungen 2, 265; 3, 761
  - Ausg. f.
    - Amine 3, 285
    - Azoxyverbindungen 3, 253
    - Nitrosoverbindungen 3, 761
  - , subst. 2, 265
  - Ausg. f.
    - Oxime, subst. 3, 403
  - Oxooverbindungen 2, 265
- Hypohalogenite** OC $\downarrow$ C; 2, 174/5, 337, 464, 468/9, 475/6, 488; 3, 104, 113, 236/7, 260, 413, 445
- Hyposulfit** 2, 539 812
- Imidazole** (s. a. Glyoxalidone) 3, 319
- Ausg. f.
    - Purine 2, 440
    - , hydrierte 3, 313, 320, 375, 391, 409, 415/6
- Imidazolring-Öffnung** 3, 409, 610
- Imide** s. Carbonsäureimide
- Imine** (s. a. Ketimine)
- aus
    - Ketonen 1, 297
  - Ausg. f.
    - Diamine 3, 271
- Iminochloride**
- aus
    - Carbonsäureaniliden 2, 122
  - Ausg. f.
    - Iminoester 2, 823
- Iminoester**
- aus
    - Iminochloriden 2, 823
    - Nitrilen 2, 154—6; 3, 127
  - Ausg. f.
    - Amidine 1, 282; 2, 355/6
    - Carbonsäureamide 3, 127
    - Orthoester 3, 178
  - , Chapman'sche Umlagerung 2, 823
  - , subst. 2, 355
- Indanone**
- Ausg. f.
    - Azulene 2, 612
    - Benzoisofurane 3, 145
- Indazole** 1, 321
- aus
    - o-Methylazoverbindungen 2, 467
- Indazolone** 1, 396
- Indene** (s. a. Indanone) 3, 593
- Indole** 1, 562, 762; 2, 812—4; 3, 724/5, 729, 744
- spezielle s.
    - 3-Alkylindole
    - Dioxyindole
    - 2,3-Diphenylindole
    - Isatine
    - Isatogene
    - Nitrosoindole
    - Oxindole
- Indoline** 1, 392
- Indolizidine** 2, 431
- Indolizine** 3, 726
- Indolring**
- Ausg. f.
    - Chinazolinring 1, 293; 3, 282
  - Oeffnung 1, 281; 2, 168

- Indophenole* 3, 293  
*Isatine* 3, 745  
 — Ausg. f.  
 Chinolincarbonsäureamide 3, 572  
 Chinoline 1, 555; 2, 602—4, 761;  
 3, 570/1  
*Isatogene* 2, 335  
 — Ausg. f.  
 Dioxyindole 2, 2  
*Isoalloxazine* 2, 102, 402; 3, 348  
*Isoarsindoline* 2, 579  
*Isochinoline* 1, 369, 746/7; 2, 438,  
 788, 793; 3, 649  
*Isochinolinring-Oeffnung* 2, 839  
*Isocumarine* 2, 672  
*Isocumarinring-Oeffnung* 2, 672  
*Isocyanate*  
 — aus  
 Aminen 1, 385  
 Carbonsäureaziden 3, 286, 378  
 Carbonsäurechloriden, Abbau um  
 1 C-Atom 3, 378  
 — Ausg. f.  
 Uretdione 1, 286  
*Isocyclen* (s. a. Arylderivate)  
 —, Ringschluß zu — 2, 794/5  
 —,  $\omega$ -chlorallyl-subst. 1, 701/2  
 —, höhergliedrige 1, 770/1; 2, 697  
 — spezielle s.  
 Anthracene  
 Azulene  
 Benzanthracene  
 Bicyclo-octane  
 Chrysene  
 Cyclo-butane  
 -hexylbenzole  
 -pentenonaphthaline  
 -pentenophenanthrene  
 -pentene  
 -propane  
 Indene  
 Naphtaline  
 Perinaphtindanone  
 Phenanthrene  
 Ringketone  
*Isoindigo-verbindungen*  
 — aus  
 Oxindolen 2, 632  
*Isomerisierung* s. Umlagerung  
*Isonitrosocyanessigester* als Hilfs-  
 stoff 3, 771  
 *$\alpha$ -Isonitrosoketone*  
 — aus  
 -Ketocarbonsäureestern 3, 397  
 Ketonen 1, 317, 320, 783; 2, 145;  
 3, 297  
 — Ausg. f.  
 -Oxyketone 2, 145
- Isopropylidenderivate* 1, 175, 468; 2,  
 199, 209, 644  
 —, Spaltung 1, 175; 2, 19, 22/3, 33  
*Iothiocyanate*  
 — aus  
 Aminen 1, 401, 464; 3, 389  
 — Ausg. f.  
 Thioharnstoffe 3, 266  
*Iothioharnstoffe* (s. a. Thiuronium-  
 salze)  
 — aus  
 Halogeniden 1, 493—5; 2, 111,  
 550; 3, 520  
 — Ausg. f.  
 Cyanamide 3, 396  
 Guanidine 2, 456; 3, 392, 396  
 Kohlenwasserstoffe 2, 111  
 Mercaptane 1, 493/4  
*Isoxazole* 3, 283, 324, 582  
*Isoxazolring-Oeffnung* 3, 12
- Jod* 1, 266, 437, 693, 757; 2, 799/800;  
 3, 344, 441, 443  
*/Kupfer* 3, 527  
*/Natriumacetat* 1, 370  
*/Phosphor* 1, 73  
*/Silberbenzoat* 1, 146  
*Jodbenzoldichlorid* als Hilfsstoff 3,  
 428  
 *$\alpha$ -Jodcarbonsäuren*  
 — aus  
 $\alpha$ -Bromcarbonsäuren 1, 451  
 — Ausg. f.  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 451  
*Joddichloride*  
 — aus  
 Jodiden 3, 417  
 — Ausg. f.  
 Jodosoverbindungen 3, 103  
 Jodoxyverbindungen 3, 104  
*Jodide* (s. a. Halogenide, Austausch)  
 — aus  
 Jodosoverbindungen 3, 102  
 — Ausg. f.  
 Joddichloride 3, 417  
*Jodieren* s. Austausch von Wasser-  
 stoff  
*Jodoniumverbindungen* 3, 769  
*Jodosoverbindungen*  
 — aus  
 Joddichloriden 3, 103  
 — Ausg. f.  
 Jodoxyverbindungen 3, 102  
*Jodoxyverbindungen*  
 — aus  
 Joddichloriden 3, 104  
 Jodosoverbindungen 3, 102  
*Jodwasserstoffsäure* 1, 250; 3, 11, 60,  
 651

- Kalium** 2, 485, 711—3  
 —, Reinigung 3, 245  
*-/Natrium* 2, 770  
*-alkoholat* 2, 145, 593, 723/4  
*-chlorat* 3, 446  
*-cyanat* 3, 746  
*-cyanid* 2, 595—7, 655, 727; 3, 558,  
 583, 600  
*-ferricyanid* 2, 264; 3, 226, 403  
*-fluorid* 3, 482  
*-hydrogenfluorid* 3, 456  
*-hydrogensulfid* 3, 522  
*-hydroxyd, alkoh.* 2, 546; 3, 3, 131,  
 512, 711  
*-hydroxyd/Chinolin* 1, 768  
*-hypojodit* s. Hypohalogenite  
*-jodat/Kaliumjodid* 1, 419  
*-jodid* (s. a. Alkalijodide) 1, 438; 2,  
 522; 3, 209, 684, 687, 763  
*-permanganat* s. Permanganat  
*-phosphat, prim.* 1, 520  
*-pyrosulfit* 2, 843  
*-rhodanid* 1, 490  
*-salz* 3, 334, 544  
**Katalysatoren** s. bei Nickel, Platin  
 etc.  
**Katalysatorgifte**, Entfernung von —  
 2, 84  
**Kernalkylierung** mit Aethylenderiva-  
 ten 3, 585  
**Kerne** s. Isocyclen, Heterocyclen  
 —, Austausch von Substituenten  
 s. Austausch  
 —, Einführung von Substituenten  
 s. Austausch von Wasserstoff  
**Kernhydrierung**  $\text{HC} \downarrow \text{CC}$   
 —, selektive 3, 41  
**Keten** als Hilfsstoff 1, 178  
**Ketenacetale**  
 — aus  
*α*-Bromacetalen 3, 747, 749  
 — Ausg. f.  
*Carbonsäureester, α-subst.* 3, 575  
**Ketendimere**  
 — Ausg. f.  
*β-Ketocarbonsäureanilide* 3, 743  
*β-Ketocarbonsäureester* 3, 130  
**Ketene**  
 — Ausg. f.  
*Vinylalkohole* 3, 564  
**Ketimine**  
 — aus  
*Ketonen* 1, 297  
*Nitrilen* 3, 573  
 — Ausg. f.  
*Aldehyde* 3, 82  
**α-Ketoacetate** s. *α-Acetoxyketone*  
**α-Ketoaldehyde**  
 — aus  
*α-Halogenketonen* 1, 198/9  
 — Ausg. f.  
*Carbonsäuren* 2, 297  
**α-Ketoalkohole** s. *α-Oxyketone*  
**Ketoamine** s. *Aminoketone*  
**β-Ketocarbonsäureanilide**  
 — aus  
*Ketendimeren* 3, 743  
*β-Ketocarbonsäureestern* 3, 308  
**Ketocarbonsäureester**  
 — aus  
*Carbonsäureester-chloriden* 1,  
 712  
 — spezielle s.  
*Acylessigester*  
*Acyllävulinsäureester*  
*Alkylidenacetessigester*  
*α-Alkyl-β-ketocarbonsäureester*  
*Arylglyoxylsäureester*  
*Benzylbenzoësäureester*  
*α,γ-Diketocarbonsäureester*  
*Diketotricarbonsäureester*  
*ω-Halogen-β-ketocarbonsäure-  
 ester*  
**β-Ketocarbonsäureester**  
 — aus  
*Carbonsäurechloriden* 1, 649; 3,  
 703  
*Carbonsäureestern* 1, 558—60; 2,  
 771; 3, 621, 625, 721  
*α,γ-Diketocarbonsäureestern* 1,  
 784/5; 2, 827  
*Ketendimeren* 3, 130  
*Ketonen* 3, 624  
 —, Oxalestersynthese 1, 561, 784;  
 2, 827  
*Nitrilen* 3, 574  
 — Ausg. f.  
*α-Alkyl-β-ketocarbonsäureester*  
 1, 635—8; 2, 697, 717/8  
*Dicarbonsäuren* 2, 159/60  
*β-Ketocarbonsäureanilide* 3, 308  
*α-Ketocarbonsäureester-phenyl-  
 hydrazone* 2, 462, 813  
*Ketone* 1, 558/9; 2, 160, 771  
**α-Ketocarbonsäureester-phenyl-  
 hydrazone**  
 — aus  
*β-Ketocarbonsäureestern* 2, 462,  
 813  
**Ketocarbonsäuren**  
 — aus  
*Carbonsäureanhydriden* 1, 519,  
 697; 2, 601, 740; 3, 566  
 — Ausg. f.  
*Methoxylactone* 2, 215  
**α-Ketocarbonsäuren**  
 — Ausg. f.  
*Aldehyde* 2, 689  
*Carbonsäuren* 1, 784/5; 2, 827/8

- γ-Ketocarbonsäuren*
- aus
    - γ*-Lactonen 3, 120
  - α-Ketocarbonsäureoxime*
    - aus
      - α*-Thioketocarbonsäuren 3, 662
    - Ausg. f.
      - Nitrile 3, 662  - β-Keto-γ-enollactone*
    - Ausg. f.
      - 1,2,4-Cyclopentantrione 3, 594

*Ketole* s. Oxyketone

*Ketone* (s. a. Oxoverbindungen)

    - , Abbau 2, 494
    - aus
      - Acetylenderivaten durch Wasseranlagerung 1, 136/7; 2, 161—3, 818; 3, 135
      - Aethylenderivaten 1, 139, 141/2, 144; 2, 170, 179
      - α,β*-Aethylenhalogeniden 2, 263
      - Aethylenketonen, Hydrierung 1, 536
      - 2 Aldehyd-Molekülen 1, 718
      - Aldolen 1, 718
      - Alkoholen, sek. durch Oxydation  $\text{OC} \uparrow\downarrow \text{H}$
      - 2 Alkohol-Molekülen 1, 718
      - Carbonsäuranhydriden 2, 640, 734
      - Carbonsäurechloriden  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal.}$   $\text{AlCl}_3$ ; 2, 735/6, 738, 751; 3, 694
      - Carbonsäureestern 3, 373, 621, 625
      - Carbonsäuren 1, 580
      - über Carbonsäurechloride  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal.}$   $\text{AlCl}_3$ ; 1, 695/6; 2, 690/1
      - 1,2-Dihalogeniden 2, 818
      - Glykolacetaten 1, 139
      - Glykolen 3, 138
      - α*-Halogenaminen 2, 222
      - β*-Ketocarbonsäureestern 2, 160, 771; 3, 373, 621, 625
      - Kohlenwasserstoffen durch Oxydation 1, 164; 2, 186/7; 3, 149
      - Nitrilen, Grignard-Synthese 1, 522—4; 2, 605, 699
      - , Hoesch-Synthese 1, 618; 2, 606/7
      - Nitroverbindungen 1, 193; 2, 224
      - Oxidoverbindungen 2, 13
      - Oximen 1, 200
      - Ozoniden 1, 142
      - Peroxyden 1, 246
      - α*-Acetoxyketone 2, 143
      - α,β*-Aethylenhalogenide 3, 470
      - Alkohole, sek.  $\text{HC} \downarrow \text{OC}$
      - Amine 1, 634; 2, 388, 390, 394; 3, 301, 350

Carbonsäureamide 1, 362

*α,γ*-Diketocarbonsäureester 1, 784

*α*-Diketone bzw. deren Isonitroso-derivate 1, 317, 320, 783; 2, 145; 3, 297

*β*-Diketone 1, 556, 579

Glycerine 2, 586

Ketimine 1, 297

*β*-Ketocarbonsäureester 1, 561, 784; 2, 827

Kohlenwasserstoffe 1, 669—71; 2, 601; 3, 637

Lactone durch oxydativen Abbau 1, 140

*α*-Oxycarbonsäureester 2, 596

*β*-Oxycarbonsäureester 1, 677

*α*-Oxycarbonsäuren 1, 516

*β*-Oxycarbonsäuren, Reformatski-Synthese  $\text{CC} \downarrow \text{OC. Zn.}$

*α*-Oxyketone 2, 145

*α*-Oxymethylenketone 2, 643, 725a

Thioketone 3, 514

      - spezielle m.a.W.s.
      - Acetonylderivate
      - α*-Acetoxyketone
      - Acetylenketone
      - o*-Acoxyketone
      - Acylaminoketone
      - Acylhydrochinonäther
      - α,β*-Aethylen-1,4-bromketone
      - α,β*-Aethylenketone
      - Alkylphenacylsulfide
      - Aminoketone
      - Arylacetonitrile
      - Aryläthylketone
      - Aminoalkohole 1, 681
      - β*-Aminoketone 1, 599
      - Arylaminoketone
      - α*-Cyanketone
      - Cyclopentantrione
      - Desoxybenzoine
      - α*-Diazoketone
      - Dienone
      - α,α*-Dihalogenketone
      - Diketone
      - Endocarbonylverbindungen
      - α*-Halogenketone
      - Methylketone
      - Oxomalonsäureester
      - Phenylketone
      - Ringketone
      - Ketonitrile s. Cyanketone
      - Ketonspaltung s. Austausch von Acyl gegen Wasserstoff
      - Ketophenole s. Phenolketone
      - Ketosulfone 2, 564
      - , Alkylierung 2, 716
      - , Spaltung 2, 116, 716

- Ketimine**
- aus
    - Nitrilen, Synthese 3, 573
  - Ausg. f.
    - Aldehyde 3, 82
- Kettenverlängerung** (s. a. Aufbau)
- CC ↓, CC ↑
- Kieselsäureester** (s. a. Alkylfluorosilikate) 3, 108, 232, 235
- aus
    - Alkylchlorsilikaten 3, 110
- Kindler-Reaktion** 2, 181; 3, 139, 141
- Kishner** s. Wolff-Kishner-Reduktion.
- Knoevenagel-Synthese** (s. a. Perkin-Claisen-Knoevenagel-Synthese) 3, 632
- Kobalt-Katalysator** 1, 46/7
- aluminium-oxyd 3, 45
  - fluorid 3, 449
  - hydrat 3, 149
  - nitrit ON ↑ H
  - oxyd 1, 209
- Koch** s. Gattermann-Koch-Synthese
- Kohlehydrate**
- Ausg. f.
    - Aldonsäuren 2, 321
    - Polyalkohole 2, 64
  - Derivate:
    - Aethylidenderivate 2, 28, 205
    - Aldonsäurehydrazide 2, 321
    - Benzimidazolderivate 1, 340
    - Chinoxaline 1, 386
    - Flavazole, 1-Phenyl- 3, 336
    - Isopropylidenderivate 1, 175, 468; 2, 19, 22/3, 33, 209, 644
    - Mercaptale 1, 469; 2, 274, 547/8
    - Methylderivate 2, 204
    - Salpetersäureester 2, 3/4, 132
  - Desacetylierung HO ↑ C  
HO ↑ C
  - Hydrierung 1, 49
  - Ringöffnung 1, 134
  - Spaltung 1, 386
  - spezielle s.
    - Acetobromzucker
    - Anhydrozucker
    - Biosen
    - 2-Desoxyzucker
    - Glucale
    - Glykoside
    - Methylglykoside
    - Osone
    - Polysaccharide, methylierte
    - Uronsäuren
- Kohlendioxyd**, Grignard-Synthesen mit — 1, 685/6
- Kohlensäureester** (s. a. Alkylcarbonate) 2, 345
- Kohlenstoffringe** s. Isocyclen
- Kohlenwasserstoffe** (s. a. Paraffine)
- aus
    - Aldehyden, Abbau um 1 C-Atom 2, 128
    - Aminen HC ↑ N
    - Azomethinen 1, 91
    - Carbonsäuren HC ↑ C
    - Chinonen 1, 66, 71; 2, 93
    - Halogeniden 1, 633; 2, 710/b
    - Hydrazinen 3, 68
    - Isothioharnstoffen 2, 111
    - Ketonen durch Synthese 1, 669 bis 671; 2, 601; 3, 637
    - Lactonen 3, 53
    - Mercaptalen 3, 72
    - Oxoverbindungen durch Reduktion HC ↑ O
    - Oxyverbindungen HC ↑ O
    - Thioäthern 2, 112—4
    - p-Toluolsulfonsäureestern und Halogeniden, Synthese 3, 691
  - Ausg. f.
    - Aldehyde 1, 159, 162/3, 166, 410; Amine, sek. 3, 305 [3, 150]
    - Azomethine 1, 298
    - Carbonsäuren 1, 169—72, 530; 2, 519; 3, 96, 152, 155/6
    - Chinone 1, 168; 3, 146, 151
    - Ketone durch Oxydation 1, 164; 2, 186/7; 3, 149
    - o-Nitrosophenole 3, 298
    - Thioäther 3, 505
    - Thioketone 2, 573
  - ar.
    - aus
      - Ringketonen 2, 803; 3, 709
- Kolbe-Synthese** 1, 715/6
- Kondensation, reduktive** 1, 689; 2, 586
- Konjugierte Mehrfachbindungen** durch Umlagerung 2, 624/5
- Kröhnke'sche Aldehydsynthese** 1, 197—9
- Kupfer** 1, 28, 439/40, 492, 610, 614, 660/1; 2, 255, 310, 444/5, 458, 465, 528, 563—6, 615
- /Jod 3, 527
  - /Magnesium 1, 681
  - /Silberfluorid 3, 436
  - /Zink 2, 736
  - /Aluminium-Katalysator 1, 41
  - /Chrom-Barium-Oxyd-Katalysator
  - /Silber-Katalysator 1, 155 [1, 106]
  - acetat 1, 391; 2, 287; 3, 182
  - bromid 1, 536
  - carbonat 1, 113
  - (I)-chlorid 1, 406, 424, 501, 772
  - chromit-Katalysator 1, 75, 106, 112, 165; 2, 124/5, 399; 3, 35/6, 85, 92, 240

(*Kupfer*)-cyanid  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal}$ ; 1, 772; 3, 666  
*-jodid* 2, 616  
*-oxyd* 1, 86—90; 3, 51, 91/2  
*-rhodanid* 1, 470  
*-salze*  $\text{HalC} \uparrow\downarrow \text{N}$ ; 1, 613  
*-(I)-salze* 3, 249  
*-sulfat* 1, 175; 2, 199, 577; 3, 68, 159, 254, 270, 396  
**Kupplung zu Azoverbindungen**  
 1, 295; 2, 371  
**Lactame**, Reduktion 1, 79  
**Lactone**  
 — aus  
 Aethylencarbonsäuren 3, 137  
 Halbacetalen, inneren 2, 293  
 Ketonen durch oxydativen Abbau 1, 140  
 Oxidoverbindungen, Aufbau um 2 C-Atome 3, 554  
 Oxycarbonsäurehydraziden 3, 191  
 — Ausg. f.  
 Aether 2, 660  
 Kohlenwasserstoffe 3, 53  
 Oxycarbonsäureamide 3, 24, 264  
 Oxycarbonsäuren 3, 116  
 — durch Diensynthese 2, 609  
 — spezielle s.  
 Acetyllactone  
 $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\gamma$ -lactone  
 Carbalcoxylactone  
 Enollactone  
 Methoxylactone  
 Oximinolactone  
 **$\gamma$ -Lactone**  
 — aus  
 $\alpha$ -Acetoxyketonen 1, 694  
 $\beta$ -Oxyaldehyden 1, 518  
 — Ausg. f.  
 Carbonsäureamide, subst. 2, 320  
 $\gamma$ -Ketocarbonsäuren 3, 120  
 **$\delta$ -Lactone**  
 — Ausg. f.  
 $\delta$ -Oxyaldehyde 1, 78  
 **$\delta$ -Lactosehydrat** als Hilfsstoff 2, 842  
**Lehmstedt-Tanasescu-Reaktion**  
 3, 627  
**Lepidine**, Substituentenaustausch 1, 201, 382  
**Leuckart'sche Reaktion** 1, 634;  
 2, 388, 390; 3, 301  
**Limpach** s. Conrad  
**Lithium**  $\text{CC} \downarrow \text{OC}$ ; 1, 285, 503/4, 522, 632, 719; 2, 584/5, 640, 694, 709; 3, 288, 366, 535, 541—3, 568/9, 580, 599  
*-aluminium-hydrid* 3, 52  
*-amid* 3, 367  
**Lossen'sche Umlagerung** 2, 478

**Magnesium**  $\text{OC} \uparrow\downarrow \text{Hal}$ ,  $\text{CC} \downarrow \text{OC}$ ,  $\text{CC} \downarrow \text{NC}$ ,  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{O}$ ,  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{Hal}$   
 1, 505/6; 2, 139, 222, 446, 583, 616, 628, 699; 3, 61, 381/2, 415, 545—7, 584, 703  
*-/Kupfer* 1, 681  
*-/Magnesiumjodid* 1, 684, 689  
*-Amalgam* 1, 677  
*-hydroxyd* 3, 120  
*-methylat* 1, 325/6  
*-sulfat* 1, 170, 3, 565  
**Malonsäure** als Hilfsstoff 2, 671  
**Malonsäureester** (s. a. Acylmalonsäureester)  
 — Reaktion mit Amidinen 1, 314  
 — Synthesen 1, 564, 635, 639—44; 2, 485, 711, 719—21  
 —, *disubst.*  
 — — aus  
 Malonsäureestern, monosubst. 1, 564, 642; 2, 711, 721  
**Malonsäuremonoester**, *subst.*  
 — aus  
 Carbonsäureestern 3, 555  
**Mangandioxyd** 1, 727; 3, 152, 224  
**Mannich-Basen** (s. a. Amine, tert. als Zwischenprodukte) 1, 599; 2, 670; 3, 607/8, 615, 617, 654/5  
**Markownikoff's Regel** 2, 486; 3, 496  
**Meerwein-Ponndorf-Reduktion**  
 $\text{HC} \downarrow \text{OC}$ .  $\text{Al(OR)}_3$   
**Mehrfachbindungen** s. Doppel-, Drei-fach-bindung  
 —, konjugierte durch Umlagerung 2, 624/5  
**Mercaptale** 1, 469; 2, 547/8  
 — Ausg. f.  
 Kohlenwasserstoffe 3, 72  
 —, Spaltung 2, 274  
**Mercaptane** (s. a. Sulfhydril bei Austausch)  
 — aus  
 Aethylenderivaten 1, 457  
 Aminen 1, 717; 3, 517  
 Isothioharnstoffen 1, 493/4  
 Sulfonsäurechloriden 3, 30  
 Thioäthern 1, 38  
 Thiocyanaten 2, 54  
 Thiolsäureestern 1, 457  
 — Ausg. f.  
 Carbonsäureamide 3, 394  
 Disulfide 1, 455  
 Sulfonsäurechloride 3, 418  
 Sulfonsäuren 1, 120  
 Thioäther 1, 471, 479—83; 2, 544 bis 545; 3, 518  
 —, symm. 3, 418  
 — spezielle m. a. W. s.  
**Oxymercaptane**  
**Mercaptoarsine** 3, 531

- Mercaptocarbonsäuren**
- aus
  - Bromcarbonsäuren 1, 496
- Mercaptothiazole**
- Ausg. f.
  - Thiazole 1, 103
- Mercurierung** s. Quecksilberverbindungen, metallorganische
- Mesyl-** s. Methylsulfonsäure-
- Methonderivate von Aldehyden**
- 3, 634
- Methoxy-acrylsäuren**
- aus
  - Acetylencarbonsäuren 1, 138
  - carbonsäureester
  - Ausg. f.
  - Oxycarbonsäuren 2, 21
  - lactone
  - aus
  - Ketocarbonsäuren 2, 215
  - nitrile
  - Ausg. f.
  - Oxycarbonsäuren 2, 236
- Methylalkohol** als Hilfsstoff 3, 187
- o-Methylazoverbindungen**
- Ausg. f.
  - Indazole 2, 467
- Methylen-derivate** (s. a. Formale)
- von Polyoxyverbindungen 2, 204; 3, 173
  - diaryle
  - aus
  - Formaldehyd 1, 547; 3, 163
  - Ausg. f.
  - Xanthene 3, 163
- Methylformanilid** 1, 612; 2, 357, 694, 703, 714; 3, 692
- Methylglykoside**
- aus
  - Acetobromzuckern 1, 218
- Methylgruppen**
- aus
  - Oxymethylengruppen, acylierten 3, 55
  - Einführung von angularen — 1, 536; 2, 725a
- O-Methylhydroxylamin** 3, 288, 381/2
- Methyllierung** (s. a. Aether, Ester)
- von
  - Aminen 2, 352; 3, 332
  - Hydroperoxyden 1, 232
  - Kernen, ar. 1, 547, 592, 596, 617, 672; 3, 661
- Methylketone** (s. a. Acetyllactone)
- aus
  - Carbonsäuren, Aufbau um 1 C-Atom 2, 690
  - $\gamma$ -Chlorcrotylverbindungen 1, 225
  - $\alpha$ -Diazoketone 3, 59/60
  - $\alpha$ -Halogenketone 3, 63
- 
- Ausg. f.
- $\beta,\gamma$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäure-ester 1, 573
- Carbonsäureamide 1, 151/2; 2, 180/a
- Carbonsäuren 1, 151; 2, 181; 3, 141
- , Abbau um 1 C-Atom 1, 237/8, 243; 3, 236/7
- Carbonsäurethioamide 2, 181; 3, 141
- $\beta$ -Diketone 1, 556, 579
- durch Abbau 2, 759
- Methylmagnesiumjodid** als Hilfsstoff 2, 20
- N-Methylmorpholin** als Hilfsstoff 2, 460
- 2-Methylpyrrole**
- Ausg. f.
  - 2-Formylpyrrole 1, 159
  - 2-Oxymethylpyrrole 1, 159
- Methylsulfate** 2, 831/2, 839
- Methylsulfonsäureester**
- aus
  - Alkoholen 1, 124
  - Phenolen 1, 123
- Methyltetrasulfid** als Hilfsstoff 3, 491
- Methylthiopyrimidine**
- Ausg. f.
  - Arylaminopyrimidine 2, 455
- Michael-Addition** 2, 613/4
- Miller** s. Doeblner
- Molekülverbindungen, Spaltung**
- 2, 841
- Molybdänoxyd** 2, 798
- Molybdänsulfid** 3, 53
- Monosen**
- Ausg. f.
  - Biosen 3, 161, 203
- Mozingo'sches Nickel** zur Entschwefelung  $\text{HC} \uparrow\downarrow \text{S.Ni}$
- Müller** s. Sonn-Müller-Reaktion
- Naphthaline, hydrierte** s. Tetralone
- Naphthalinring** 1, 645, 748, 758, 778; 2, 704, 808; 3, 739
- Naphthole**
- aus
  - Diazo-oxyden 2, 104
- Naphthyridine** 1, 543
- Natrium**  $\text{HC} \downarrow \text{CC}, \text{HC} \uparrow\downarrow \text{O}, \text{CC} \uparrow\downarrow \text{O}, \text{CC} \uparrow \text{O}$ ; 1, 51, 355; 2, 8, 37, 157, 240, 266, 555, 572, 579, 586/7, 710/1; 3, 2, 21, 128, 202/3, 500, 551a, 616, 669, 690, 747
- /fl. Ammoniak 1, 38, 59; 2, 589/90; 3, 4
- /Kalium 2, 770

(Natrium)-Amalgam 1, 20, 23, 39, 65; 2, 6, 55, 62; 3, 32, 83, 610  
 -äthylat 3, 702  
 -amid CC  $\uparrow\downarrow$  O, CC  $\uparrow\downarrow$  Hal; 1, 512, 606; 2, 341, 435, 463, 591/2, 725; 3, 555, 595, 725  
 -azid 1, 371; 3, 378, 402  
 -bromat 3, 447  
 -cyanid 1, 657/8; 2, 570; 3, 556/7, 682/3  
 -disulfid 1, 485; 2, 570  
 -dithionit 3, 532 s. Hyposulfit  
 -hydrid 3, 31  
 -hydrogensulfid 2, 38, 561  
 -hydrogensulfit 3, 628  
 -hypochlorit s. Hypohalogenite  
 -hyposulfit 1, 26, 360  
 -jodid (s. a. Alkalijodide) 1, 422; 2, 3, 121, 505; 3, 455  
 -nitrit ON  $\uparrow\downarrow$  H, OC  $\uparrow\downarrow$  N, NN  $\uparrow\downarrow$  H(O), NC  $\uparrow\downarrow$  H(O), CC  $\cap$  CC, CC  $\uparrow\downarrow$  N; 2, 336, 342, 526, 810; 3, 256, 397, 414, 598, 627, 720  
 -pentacyan-ammin-ferroat 3, 298  
 -peroxyd 3, 206  
 -polysulfid 1, 486, 507  
 -salz 1, 567; 2, 270, 315, 532, 562; 3, 210, 228, 492, 524, 549  
 -sulfid HN  $\uparrow\downarrow$  O; 1, 484, 497; 2, 38, 54, 340, 562  
 -sulfit 1, 15, 466, 488/9; 2, 5; 3, 523  
 -thiosulfat 1, 487  
 Nickel HN  $\uparrow\downarrow$  O, HC  $\downarrow\downarrow$  NC, HC  $\downarrow\downarrow$  CC, HC  $\uparrow\downarrow$  Hal, HC  $\uparrow\downarrow$  S; 1, 397; 2, 1, 32—4, 36, 411, 443, 620, 845; 3, 54, 142, 350/1, 588  
 —, platiniert 3, 38, 55  
 -Bimstein-Katalysator 1, 397  
 -carbonyl 3, 588  
 -sulfat 2, 705  
 Niewland'sche Acetylierungsmethode 1, 177  
 Nitramine  
 — aus  
   Aminen 3, 299  
   —, Nitroparaffinen u. Formaldehyd 3, 605  
   Dinitroverbindungen 1, 24/5; 3, 15  
   Nitrophenolen 3, 329  
 N-Nitramine 1, 251  
 Nitrate s. Salpetersäureester  
 Nitrierung NC  $\uparrow\downarrow$  H(O)  
 — von Phenolen über Carbonate 2, 345  
 Nitrile  
 —, Alkylierung 1, 656; 3, 680  
 — aus  
   Aldehyden, Aufbau um 1 C-Atom 2, 752; 3, 662

Carbonsäureamiden 1, 394/5; 2, 472; 3, 405—7  
 Carbonsäuren 3, 310, 338, 340, 342  
 $\alpha$ -Ketocarbonsäureoximen 3, 662  
 Oximen 1, 393  
 — Ausg. f.  
   Aldehyde 2, 226; 3, 190  
   Amidine 1, 282; 2, 326/7, 729  
   Amine 1, 51—4; 2, 68—70; 3, 37  
   Carbonsäureamide 1, 135, 280; 3, 126/7, 275  
   Carbonsäureester 3, 196a, 200  
   Carbonsäuren OC  $\uparrow\downarrow$  N  
   Carbonsäurethioamide 2, 534/5  
 $\alpha$ -Cyancarbonsäureester 1, 563; 3, 623  
 $\alpha$ -Cyanketone 2, 645, 652; 3, 623  
 Iminoester 2, 154—6; 3, 127  
 Ketimine 3, 573  
 $\beta$ -Ketocarbonsäureester 3, 574  
 Ketone 1, 522—4, 618; 2, 605—7, 699  
 — spezielle außer Cyan-(verbindungen) s.  
 Acylcyanide  
 $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancarbonsäureester  
 Alkylidencyanessigester  
 Aminonitrile  
 Benzylcyanid  
 o-Carboxyphenylacetonitrile  
 Dialkylaminoacetonitrile  
 3-Dialkylaminopropionitrile  
 Dialkylvinyl-alkylcyanessigester  
 Diphenyl-oxybernsteinsäuremononitril  
 Methoxynitrile  
 Oxynitrile  
 Tetracyanocyclopropane  
 Nitriloxide  
 — aus  
   Hydroxamsäurechloriden 3, 411  
 Nitrite s. Salpetrigsäureester, Alkyl-nitrit  
 Nitroacridine  
 — Ausg. f.  
   Aminoacridine 1, 23  
 $\alpha,\beta$ -Nitroäthylenderivate  
 — aus  
   Pseudonitrositen 1, 766  
 Nitroalkohole  
 — aus  
   Aethylenderivaten 2, 332; 3, 279  
   Aldehyden u. Nitroparaffinen 1, 511; 3, 559, 629  
 Nitroamine s. Nitramine  
 1-Nitroanthrapyridone 3, 720  
 $\alpha$ -Nitrobenzaldehyde  
 — Ausg. f.  
   Acridine 3, 627

*N-Nitro-N'-2,4-dinitrophenylharnstoff als Reagenz für Amine* 2, 409  
*Nitrodisulfide*  
 — Ausg. f.  
   Aminodisulfide 3, 14  
*2-Nitrohalogenide*  
 — aus  
   Aethylenderivaten 1, 289  
*Nitroharnstoffe*  
 — Ausg. f.  
   Semicarbazide 2, 43  
*Nitrokohlenwasserstoffe* (s. a. Nitroparaffine)  
 — Ausg. f.  
   Aminoaldehyde 1, 162  
*Nitromethylverbindungen*  
 — aus  
   Aethylenderivaten 1, 535  
*Nitrone* (s. a. N-Oxyde, Oxime, subst.) 1, 197—9  
*Nitroparaffine* (s. a. Nitroverbindungen, aliphat.)  
 — Ausg. f.  
   Nitramine 3, 605  
   Nitroalkohole 1, 511; 3, 559, 629  
   Nitropyrimidine, Hexahydro- 3, 314  
*Nitrophenole*  
 — Ausg. f.  
   Nitramine, ar. 3, 329  
*o-Nitrophenole*, Ringöffnung 1, 622  
*p-Nitrophenole*  
 — Ausg. f.  
   Chinonchlorimide 1, 267  
*Nitropyrimidine*, Hexahydro-  
 — aus  
   Nitroparaffinen 3, 314  
*Nitrosalpetersäureester*  
 — aus  
   Aethylenderivaten 3, 279  
*Nitrosamine* 1, 254, 346; 3, 246  
 — Ausg. f.  
   Hydrazine, asymm. 1, 255; 2, 40  
*Nitrosierung* 2, 342, 344; 3, 294  
 — von Ketonen s.  $\alpha$ -Isonitroso-ketone  
*Nitrosoacetanilid* zur Phenyllierung 1, 604  
*N-Nitrosochinoline*  
 — aus  
   Chinolinen 1, 255  
 — Ausg. f.  
   N-Aminochinoline 1, 255  
*Nitrosoindole* 2, 385  
*o-Nitrosophenole*  
 — aus  
   Kohlenwasserstoffen 3, 298

*Nitrosoverbindungen* (s. a. Dinitrosoverbindungen)  
 — als Hilfsstoffe 2, 335, 467, 630  
 — aus  
   Aminen 3, 98  
   Hydroxylaminen 3, 761  
   Nitroverbindungen 3, 761  
 — Ausg. f.  
   Amine 1, 360; 2, 39  
   —, sek. 3, 305  
   Azomethine 1, 298  
   Azoverbindungen 1, 265; 2, 302/3; 3, 252  
   Carbonsäureamide 1, 298  
   Cyanine 2, 383  
   Nitroverbindungen 3, 96  
*Nitrosourethane*  
 — Ausg. f.  
   Diazoverbindungen 3, 257  
*Nitrosylchlorid* 3, 97  
*Nitrothioäther*  
 — aus  
   Aminothioäthern 3, 19  
*Nitroverbindungen* (s. a. Dinitroverbindungen)  
 — aus  
   Aminen 1, 114; 2, 131, 524; 3, 99  
   Nitrosoverbindungen 3, 96  
 — Ausg. f.  
   Alkylamine 3, 351  
   Amine  $\text{HN} \uparrow\downarrow \text{O}$   
   Azoverbindungen 1, 252; 3, 251  
   Hydroxylamine 2, 265  
   Ketone 1, 193; 2, 224  
   Nitrosoverbindungen 3, 761  
 —, aliphat. (s. a. Nitroparaffine)  
 — — aus  
   Kohlenwasserstoffen, aliphat. 1, 301/2  
*Nitrylchlorid*  
 —, Anlagerung an die Kohlenstoff-Doppelbindung 1, 289  
*Olefine* s. a. Aethylenderivate  
*Olefinketten-Synthese* 1, 775; 2, 731, 821  
*Onsäuren* s. Aldonsäuren  
*Oppenauer-Oxydation* 1, 157/8  
*Organometallverbindungen* (s. a. bei den einzelnen Metallen) 2, 578  
*Orthoester*  
 — aus  
   Iminoester-hydrochloriden 3, 178  
*Osazone* 3, 326  
 — Ausg. f.  
   Osotriazole 3, 254  
*Osmiumtetroxyd*  $\text{OC} \downarrow\downarrow \text{CC}$   
*Osone*  
 — Ausg. f.  
   Pyrone 3, 143

- Osoziazole**
- aus
    - Osazonen 3, 254
  - Oxalester-Synthese** 1, 557, 784; 2, 646, 689, 827; 3, 620, 622
  - Oxalsäure** als Hilfsstoff 1, 195; 3, 734
  - Oxalylchlorid** als Hilfsstoff 2, 507
  - Oxazole** 2, 316; 3, 245
    - aus
      - Acylaminoketonen 3, 170
      - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 3, 170
  - Oxazolidin-dione** 1, 316
  - Oxazolone** 1, 313; 2, 654; 3, 325
    - Ausg. f.
    - Glyoxalidone 3, 325
  - Oxidoverbindungen** (s. a. Aether)
    - aus
      - Aethylenderivaten 2, 164—6; 3, 132/3
      - Halogenhydrinen 2, 296; 3, 243
      - Peroxyden 2, 183
      - Schwefelsäureestern 2, 273
    - Ausg. f.
      - Acetale 2, 150
      - Aldehyde 3, 144
      - Acetylenalkohole 2, 589
      - Alkohole 2, 59, 66, 584; 3, 122, 133, 550
      - Aminoalkohole 1, 277/8; 2, 317 bis 319
      - Furane, Dihydro- 2, 182
      - Glykole 1, 126; 2, 146, 151, 164
      - Ketone 2, 13
      - Lactone, Aufbau um 2 C-Atome
      - Oxyäther 3, 115, 118 [3, 554]
      - Oxymercaptane 1, 458
      - Oxynitrile 3, 565
      - Oxythioäther 2, 532; 3, 492
      - Thioäther, cyclische 3, 513
      - Trithiocarbonate 3, 512
    - spezielle s.
      - Aethylenoxyd
      - Anhydrozucker
      - Glycidsäureester
  - Oxime** (s. a. Nitrone, N-Oxyde)
    - aus
      - Aldehyden 1, 318; 3, 327
      - Ketonen 2, 372, 384
    - Ausg. f.
      - Acetale 2, 227
      - Aethylenderivate 3, 746
      - Amine 1, 20; 2, 37, 47; 3, 20, 38
      - Asparaginsäuren, subst. 1, 153
      - Carbonsäureamide 3, 142
      - 1,1-Dinitroverbindungen 3, 273
      - Ketone 1, 200
      - Nitrile 1, 393
      - spezielle m. a. W. s.
      - Sulfonyloxime
  - , hydroaromatische
    - —, Ausg. f.
      - Amine, ar. 2, 778
    - , subst.
      - — aus
        - Hydroxylaminen, subst. 3, 403
  - Oximinolactone**
    - aus
      - Acetylactonen 3, 398
  - Oxindole** 1, 361; 2, 741
    - Ausg. f.
      - Isoindigoverbindungen 2, 632
  - Oxomalonsäureester**
    - Ausg. f.
      - $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren 3, 567
      - Aryloxymalonsäureester 3, 567
  - Oxoverbindungen**
    - aus
      - Aminen 2, 228
      - Glycidsäureestern 3, 77
      - Halogeniden 2, 265
      - Hydrazen 2, 234
      - Hydroxylaminen, subst. 2, 265
      - Oxyverbindungen OC  $\uparrow\downarrow$  H
      - Ozoniden 1, 141/2
      - Semicarbazonen 1, 195/6; 2, 225, 231; 3, 185
    - Ausg. f.
      - Aethylenderivate 1, 615, 669/70; 2, 485, 659, 798
      - Amine 1, 354—6, 634; 2, 388, 390, 394; 3, 301, 350
      - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 1, 568; 3, 556, 610
      - Glycidsäureester 1, 634; 3, 681
      - Kohlenwasserstoffe HC  $\uparrow\downarrow$  O
      - Tetracyan-cyclopropane 3, 684
    - Derivate:
      - Hydrazone
      - Methonderivate
      - Oxime
      - Semicarbazone
      - Thiuroniumsalze von Bisulfit-verbindungen
      - Xanthene, Octahydro-
    - spezielle s.
      - Aldehyde
      - Chinone
      - Ketone
      - Kohlehydrate
      - Oxy-aldehyde
      - Oxyketone
  - Oxyacetylene** s. Acetylenalkohole
  - Oxyäther**
    - aus
      - Oxidoverbindungen 3, 115, 118
      - $\beta$ -Oxyäthyl-äther 3, 234
      - $\beta$ -Oxyaldehyde (s. a. Aldole)
        - Ausg. f.
          - $\gamma$ -Lactone 1, 518

- $\delta$ -Oxyaldehyde**  
 — aus  
    $\delta$ -Lactonen 1, 78
- $\alpha$ -Oxyaldehyde**  
 — aus  
   Phenolen 1, 621; 3, 667
- Oxyamine** s. Aminoalkohole
- Oxyaminocarbonsäuren**  
 — Acetylierung der Hydroxylgruppe 1, 183
- $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminocarbonsäuren**  
 — aus  
    $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren 1, 498/9
- Oxyanthracene, subst.**  
 — aus  
   Anthrachinonen 1, 509
- Oxycarbonsäureamide**  
 — aus  
   Lactonen 3, 24, 264
- $\alpha$ -Oxycarbonsäureamide**  
 — aus  
    $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 303
- $\alpha$ -Oxycarbonsäureester** (s. a.  $\alpha$ -Aryloxycarbonsäureester)  
 — aus  
   Ketonen 2, 596
- $\beta$ -Oxycarbonsäureester**  
 — aus  
   Ketonen 1, 677
- Oxycarbonsäurehydrazide**  
 — Ausg. f.  
   Lactone 3, 191
- Oxycarbonsäuren**  
 — aus  
   Lactonen 3, 116  
   Methoxycarbonsäureestern 2, 21  
   Methoxynitrilen 2, 236
- spezielle s.  
    $\alpha,\beta$ -Acetylen-oxycarbonsäuren  
   Aldonsäuren  
    $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren  
   Diphenyloxybernsteinsäuremononitril  
    $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminosäuren  
   4-Oxy-2-naphtoesäuren
- $\alpha$ -Oxycarbonsäuren** (s. a. Benzilsäuren)  
 — aus  
   Carbonsäuren 1, 451  
    $\alpha$ -Dihalogenketonen 3, 204  
    $\alpha$ -Halogencarbonsäuren 1, 451  
   Ketonen 1, 516
- Ausg. f.  
   Aldehyde 1, 249  
    $\alpha$ -Oxycarbonsäureamide 1, 303
- $\beta$ -Oxycarbonsäuren**  
 — aus  
   Oxoverbindungen, Reformatski-Synthese  $\text{CC} \downarrow \text{OC. Zn.}$
- 4-Oxycinnoline** 2, 301
- Oxydation** OH, ON, OS, OC  
 —, elektrolytische 3, 146, 244  
 —, katalytische in der Dampfphase 1, 235  
 —, partielle von Alkoholen zu Ketonen 2, 292
- N-Oxyde** (s. a. Nitrone, Oxime, subst.) 2, 129; 3, 95/a, 450
- Ausg. f.  
   Halogenide 3, 450
- spezielle s.  
   Cinnolinoxyde
- Oxydiene**  
 — Ausg. f.  
    $\beta,\gamma$ -Athylen-1,4-bromketone 2, 487
- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diketone**  
 — aus  
   Acoxyketonen 3, 595
- $\alpha$ -Oxyhalogenide** s. Halogenhydrine
- Oxyketone**  
 — spezielle s.  
    $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diketone  
    $\alpha$ -Oxymethylenketone  
   Phenolketone
- $\alpha$ -Oxyketone** (s. a. Acyloine)  
 — aus  
   Carbonsäureestern u. Ketonen 2, 586  
   Carbonsäuren, Aufbau um 1 C-Atom 1, 626  
    $\alpha$ -Diazoketonen 1, 626; 2, 230  
    $\alpha$ -Isonitrosoketonen 2, 145  
   Ketonen 2, 145
- Ausg. f.  
   Acetylenglykole 2, 591  
   Glykole 2, 63
- Oxymercaptane**  
 — aus  
   Oxidoverbindungen 1, 458  
 —, Isopropylidenderivate 1, 468
- $\alpha$ -Oxymethylenkarbonsäureester**  
 — aus  
   Carbonsäureestern 2, 641; 3, 245
- Oxymethylengruppen, acyierte**  
 — —, Ausg. f.  
   Methylgruppen 3, 55
- $\alpha$ -Oxymethylenketone**  
 — aus  
   Ketonen 2, 643, 725a  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Aminomethylenketone 2, 725a  
 —, Spaltung 2, 725a; 3, 94
- Oxymethylierung** 1, 510, 575; 2, 588
- 2-Oxymethylpyrrole**  
 — aus  
   2-Methylpyrrolen 1, 159
- Oxynaphthochinone** 1, 581
- 4-Oxy-2-naphtoesäuren** 1, 645

- Oxynitrile**
- aus
  - Oxidoverbindungen 3, 565
  - α-Oxynitrile s. Cyanhydrine
  - 4-Oxypyrazole, subst. 2, 492
  - α-Oxypyrrole
  - aus
  - 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren 1, 227
- Oxysilane**, Polymerisation 3, 111
- 5-Oxysteroid 2, 66
- 14-Oxysteroid**
- aus
  - Steroiden 3, 132
- Oxsulfonsäuren** 1, 461
- Oxythioäther**
- aus
  - Oxidoverbindungen 2, 532; 3, 492
- Oxyverbindungen**
- aus
  - Kohlenwasserstoffen 2, 173
  - Peroxyden 2, 1
  - Ausg. f.
  - Amine, sek.
  - Oxoverbindungen  $\text{OC} \uparrow \text{H}$
  - spezielle m.a.W.s.
  - Alkohole
  - Dioxychinone
  - Phenole
  - Ozon**  $\text{OC} \downarrow \text{CC}$ ; 1, 115, 193; 2, 494
  - Ozonide** 1, 141—3
  - aus
  - Aethylenderivaten 1, 141, 143; 2, 167
- Palladium**, Katalysatoren  $\text{HC} \downarrow \text{OC}$ ,  $\text{HC} \uparrow \text{O}$ ,  $\text{HC} \uparrow \text{Hal}$ ,  $\text{CC} \uparrow \text{H}$ ; 1, 30, 37, 75, 91, 353; 2, 801
- Bariumsulfat 1, 76, 99—101; 3, 46, 132, 704
- Calciumcarbonat 2, 35
- Kohle  $\text{CC} \uparrow \text{H}$ ; 1, 13/4, 216, 761; 2, 49; 3, 1, 20, 46/7, 56, 709
- Stromtiumcarbonat 1, 606
- Popain** als Hilfsstoff 3, 188, 330
- Paraffine**, Nitrierung 1, 301/2
- Peptide** (s. a. Phosphorylierung) 2, 426
- Peraktivin** s. Dichloramin-T
- Perchlorsäure** 1, 76, 183, 712; 3, 171
- Peressigsäure** 3, 95
- Perester** 3, 205
- Perinaphtindanone** 1, 759
- Perjodat** 1, 241; 2, 299; 3, 238
- Perjodsäure**  $\text{OC} \uparrow \text{C}$ ; 3, 136
- Perkin-Claisen-Knoevenagel-Synthese von α,β-Aethylen-derivaten**  $\text{CC} \uparrow \text{O}$
- Permanganat**  $\text{OC} \uparrow \text{H}$ ; 1, 145, 236, 269, 492; 3, 156
- Peroxyd-Effekt** 2, 486; 3, 496
- Peroxyde** (s. a. Acylperoxyde)
- als Hilfsstoff s. Acetyl-, Benzoylperoxyd, Ascaridol
  - aus
  - Kohlenwasserstoffen 1, 132
  - Ausg. f.
  - Alkohole 1, 15/6
  - Ketone 1, 246
  - Oxidoverbindungen 2, 183
  - Oxyverbindungen 2, 1
  - spezielle s.
  - Enolperoxyde
- Perrier-Verfahren** bei der Friedel-Crafts-Synthese 2, 748
- Persulfat** 1, 131
- Pfitzinger-Borsche-Synthese** 1, 555; 2, 602—4, 761; 3, 570—2
- Phenanthrenring** 1, 606, 668, 745; 2, 811; 3, 760
- Phenantridine** 2, 674, 789
- Phenanthroline**, 2-Chlor-
- aus
  - Phenanthrolonen 2, 529
- Phenanthrone** 2, 264
- Ausg. f.
  - Phenanthroline, 2-Chlor- 2, 529
- Phenazine** 3, 346, 410
- Phenol** als Hilfsstoff 1, 350, 383; 3, 384—6
- Phenoläther**
- aus
  - Halogeniden 1, 201; 3, 209
  - Ausg. f.
  - Phenoester 1, 234
  - Spaltung  $\text{HO} \uparrow \text{C}$
- Phenole**
- aus
  - Aminen 2, 229
  - Chinonen 1, 83
  - Diazoniumsulfaten 1, 194
  - Diazo-oxyden 2, 104
  - Diennonen 3, 597
  - Phenoläthern  $\text{HO} \uparrow \text{C}$
  - Ringketonen 2, 766; 3, 707, 709
  - Ausg. f.
  - Amine, sek. 1, 341; 2, 407; 3, 343/4
  - Chinone 1, 173
  - Cyanäthyläther 2, 157
  - Dinitrosoverbindungen 2, 344
  - Phenolketone 1, 577, 618
  - Urethane 3, 216
  - Derivate:
  - Mesylderivate 1, 123
  - Schwefelsäureester 1, 121
  - spezielle m.a.W.s.
  - Alkylphenole
  - o-Allylphenole
  - Aminophenole

- (*Phenole*, spez.)  
 Arylazophenole  
 Dioxyarylthioverbindungen  
 Hydrochinone  
 Nitrophenole  
 o-Nitrosophenole  
 Oxynaphtochinone
- Phenoester*  
 — aus  
 Phenoläthern 1, 234  
 — Ausg. f.  
 Phenolketone 1, 537/8; 2, 623
- Phenolketone*  
 — aus  
 Phenolen 1, 577, 618; 2, 681  
 Phenolestern 1, 537/8; 2, 623  
 — Ausg. f.  
 Alkylphenole 1, 69
- p-Phenylazophenyl-polyacetylglykoside* 3, 176
- Phenylcyancarbonsäureester*  
 — aus  
 Benzylcyanid 1, 647
- Phenylhydrazin* als Hilfsstoff 2, 2
- Phenylhydrazone* (s. a. *Hydrazone*)  
 — aus  
 Azomethinen 1, 357
- Phenylierung* s. Austausch von Wasserstoff gegen Phenyl
- Phenylisocyanat* als Hilfsstoff 2, 781
- Phenylketone*  
 — Ausg. f.  
 Carbonsäureamide 2, 463, 725
- Phosgen* als Hilfsstoff 2, 506; 3, 469
- Phosphate* 3, 765
- Phosphazoverbindungen*  
 — Ausg. f.  
 Carbonsäureamide 3, 339
- Phosphine* 1, 503
- Phosphinsäuren* s.  $\alpha,\beta$ -Aethylen-phosphinsäuren
- Phosphinsulfide*  
 — aus  
 Halogeniden 3, 546
- Phosphoniumjodid* 2, 138; 3, 25
- Phosphor* 1, 73, 426; 3, 11
- halogenide  $\text{HalC} \uparrow\downarrow \text{O}$ ,  $\text{CC} \uparrow\downarrow \text{O}$ ; 1, 127, 402, 416, 467, 612; 2, 472, 479/80, 673/4, 703; 3, 163, 341, 400, 407, 439, 479, 536, 668
- pentasulfid 2, 549; 3, 528
- pentoxyd 1, 394; 2, 675, 783—6; 3, 405/6
- Phosphorsäure* 1, 179, 234, 279, 340, 745; 2, 51, 676; 3, 79, 192, 340, 643—5, 736
- Phosphorsäureester* 1, 127; 2, 136—9, 315  
 — aus  
 Halogeniden 3, 217
- Phosphorverbindungen, metallorganische* 3, 764
- Phosphorylierung*  
 — von  
 Aminen 2, 314, 481; 3, 263  
 Oxyverbindungen 2, 315; 3, 263  
 Peptiden 2, 138
- Phtalazine* 3, 335
- Phtalazone*  
 — aus  
 Halogenphtaliden 3, 369
- Phtalide* s. a. Halogenphtalide 1, 567
- Ausg. f.  
 o-Aldehydocarbonsäuren 3, 154  
 o-Carboxyphenylacetonitrile 3, 558  
 2-Halogenphtalide 3, 154
- Phtalimide* 1, 332/3; 2, 454
- Ausg. f.  
 Amine, prim. 2, 454, 651; 3, 23, 334, 363  
 —, subst.  
 — aus  
 p-Toluolsulfonsäureestern 2, 362
- Na-Phtalimidomalonester* 1, 644
- Phtalonitril*  
 — Ausg. f.  
 Dithio-isoindigo 1, 525
- Phtaloylchlorid* als Hilfsstoff 1, 423
- Phtalpersäure* als Hilfsstoff 2, 165/6, 279; 3, 132
- Phtalsäure* als Hilfsstoff 1, 196
- Phtalsäureanhydrid* als Hilfsstoff 1, 744
- Picrylsulfonate* 3, 770
- Piperidinring* 2, 399, 474, 637, 671; 3, 373, 717
- Öffnung 3, 479
- Piperidone* 3, 721
- $\alpha$ -Piperidyl-carbinole 3, 373
- Platin-Katalysatoren*  $\text{HC} \downarrow\uparrow \text{NC}$ ,  $\text{HC} \downarrow\uparrow \text{CC}$ ,  $\text{HC} \uparrow\downarrow \text{O}$ ; 1, 102; 2, 477, 767; 3, 67, 373
- Poly-acetale*  
 —, partielle Verseifung von 2, 19
- alkohole  
 — aus  
 Kohlehydraten 2, 64
- aryle (s. a. Diaryle) 1, 652, 727
- halogenalkane als Hilfsstoffe 2, 314; 3, 263
- halogenide 3, 586/7
- Polymerisation v. Oxysilanen* 3, 111
- Polymerisationsinhibitoren* s. Pyrogallol
- Poly-nitroverbindungen*  
 —, partielle Reduktion von — 1, 24/5; 2, 38
- saccharide  
 —, Abbau 1, 8; 2, 284

- (*Poly*)-sulfide 3, 491  
 — Ausg. f.  
 Thiohalogenide 3, 419  
*Ponndorf* s. Meerwein-Ponndorf-Reaktion  
*Ponzio-Reaktion* 3, 273  
*Prey*, Aetherspaltung 1, 9  
*Pseudonitrosite* 1, 193, 292  
 — Ausg. f.  
 $\alpha,\beta$ -Nitroäthylenderivate 1, 766  
*Pseudothiuroniumsalze* s. Thiuroniumsalze  
*Pteridine* 2, 398  
*Purdie's Reagenz* (Methyljodid und Silberoxyd)  $OC \uparrow Hal \cdot Ag_2O$   
*Purine* (s. a. Xanthine)  
 — aus  
 Glyoxalinen 2, 440  
 Pyrimidinen 1, 398/9  
*Pyranring* 2, 663; 3, 676  
 — aus  
 Furanring 3, 732  
 -Öffnung 1, 436; 3, 121, 474, 676  
*Pyrazine* (s. a. Diketopiperazine, Chinoxaline) 1, 345; 3, 347  
*Pyrazol-o-dialdehyde* 1, 532  
*Pyrazole* 2, 368, 403; 3, 283  
 — spezielle m. a. W. s.  
 4-Alkylaminoantipyrine  
 4-Oxypyrazole  
*Pyrazolene* 1, 533  
*Pyrazoloncarbonsäuren*  
 — aus  
 Pyrazolonen 1, 530  
*Pyrazolone* 3, 268  
*Pyrazolring* 2, 368, 403  
*Pyridine* (s. a. Piperidine, 4-Thiopyridone)  
 — Ausg. f.  
 Naphthyridine 1, 543  
 —, Einführung von C-Substituenten in die 4-Stellung 1, 576  
 —, Substituentenaustausch 1, 205, 380  
 —, 2,6-Dichlor-  
 — aus  
 Glutarsäureimiden 3, 471  
*Pyridinhydrochlorid* als Hilfsstoff  
 $HO \uparrow C$   
*Pyridiniumsalze* (s. a. Ammoniumsalze, quartäre)  
 — Ausg. f.  
 Aldehyde 1, 197—9  
 Carbonsäuren 1, 789; 2, 833  
 Thioäther 3, 516  
 —, lösliche Form von Azofarbstoffen 1, 788  
 — spezielle s.  
 4-Alkylthiopyridiniumsalze
- Pyridinring* (s. a. Chinolinring) 1, 531, 542; 2, 658, 785; 3, 612, 642  
 — aus  
 Cyclopentanring 2, 333  
 -Öffnung 3, 357  
 —, Tetrahydro- 1, 600/1  
*Pyridone* 1, 574  
*Pyrimidine*  
 — aus  
 Dihydrotriazinen 1, 765  
 — spezielle s.  
 Alkylamino-pyrimidine  
 Arylamino-  
 Glycosidamino-  
 Guanidino-  
 Methylthio-  
 Nitrohexahydro-  
 Thiouracile  
 Uracilring  
*Pyrimidinring* 2, 381/2, 440, 468/9;  
 3, 269  
 — aus  
 Amidinen 1, 314, 605; 2, 373—6,  
 381, 434; 3, 321  
 Guanidinen 1, 344; 2, 369  
*Pyrimido[4,5-*b*]pyrazine* (s. a. Pteridine) 3, 347  
*Pyrindole* s. Indolizine  
*Pyrogallol* 1, 459  
*Pyrolyse* s. Decarboxylierung, Dehydrierung  
*Pyrone* 2, 298  
 — aus  
 Osonen 3, 143  
 —, Hydrierung 2, 83  
*Pyronring-Öffnung* 3, 76  
*Pyrrocoline* s. Indolizine  
*Pyrrole*  
 — aus  
 Pyrrolinen 1, 397  
 — spezielle s.  
 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren  
 2-Formylpyrrole  
 2-Oxymethylpyrrole  
 Carbonsäuren 1, 756, 758—61; 2,  
 $\alpha$ -Oxypyrrrole  
*Pyrrolidine* 1, 327/8; 2, 473; 3, 413  
 —, 4,5-Diketo- 3, 611  
*2-Pyrrolidone*, *N*-subst. 3, 303  
*Pyrroline* 3, 412  
 — Ausg. f.  
 Pytrole 1, 397  
*Pyrrolring* 1, 335/6, 397, 587; 2, 377;  
 3, 333  
*Pyryliumsalze* 1, 603; 2, 541  
 — Ausg. f.  
 Flavonole 2, 279  
*Quecksilber* 1, 699  
 $-(II)$ -acetamid 2, 201

- (Quecksilber)-(II)-acetat 1, 668  
 —bromid 1, 446  
 -(I)-chlorid 2, 274  
 -(II)-chlorid 3, 423, 426  
 -oxyd 1, 615; 3, 255, 403, 425, 483/4  
 -sulfat 2, 540  
**Quecksilberverbindungen** als Hilfsstoffe OC ↑ CC  
 —, metallorganische 1, 456, 498 bis 500, 505; 2, 575/6  
 — aus Sulfinsäuren 2, 581; 3, 549
- Raney-Nickel** s. Nickel  
**Razemate** (s. a. Stereoisomere), Spaltung 2, 841  
 —, Spaltung durch Chromatographie 2, 842  
**Reduktion** (s. a. Hydrierung)  
 —, elektrolytische 1, 63, 77, 252, 292; 2, 88  
 —, partielle  
 — — von Polynitroverbindungen 1, 24/5; 2, 38; 3, 16  
 —, selektive  
 — — von Nitroazoverbindungen 1, 19  
**Reformatski-Synthese** 1, 690—4; 2, 737, 801, 827  
**Reimer-Tiemann'sche Aldehydsynthese** 2, 714; 3, 670  
**Rhodanide** s. Thiocyanate  
**Rhodanin**, Synthese mit 3, 662  
**Rickert** s. Alder  
**Ring-** s. a. Cyclo-  
**Ringalkohole**, stereoisomere  
 — aus Ringketonen 2, 62, 65  
**Ringe** s. Isocyclen, Heterocyclen  
 —, Dihydro-dialkoxy-, Abspaltung der Alkoxygruppen 1, 739  
**Ringerweiterung** 1, 293, 539—41; 2, 333/4; 3, 578/9, 732  
**Ringketone** (s. a. Cyclone) 2, 697, 801  
 — aus 774, 784, 796, 801; 3 736  
 Dicarbonsäuren 1, 782; 2, 824—6  
 — Ausg. f.  
 Kohlenwasserstoffe, ar. 2, 803; 3, 709  
 Phenole 2, 766; 3, 707, 709  
 Ringalkohole, stereoisomere 2, 62, 65  
 Tetrazole 2, 334  
 —, Ringöffnung 3, 580  
 —, vielgliedrige 1, 770/1  
**Ringöffnung** C  
 — bei O-Heterocyclen 2, 520  
 — bei S-Heterocyclen 2, 114  
 —, oxydative 2, 174/5; 3, 136  
**Ringschluß** O  
 —, oxydativer bei Friedel-Crafts-Synthesen 2, 754  
**Ringverengung** 1, 783; 2, 235  
**Rongalit** 2, 573  
**Rosenmund-Zetsche**, Hydrierung v. Säurechloriden 1, 99—102  
**Rutheniumdioxyd** 3, 45
- Saccharide** s. Kohlehydrate  
**Säurederivate** s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-derivate  
**Salpetersäure** als Hilfsstoff 1, 103; 2, 185  
**Salpetersäureester** (s. a. Nitrosalpettersäureester) 2, 132, 339; 3, 101  
 — Ausg. f.  
 Acetate 3, 186  
 —, Spaltung 2, 3/4; 3, 1  
**Salpetrigsäureester**  
 — aus Alkoholen 3, 97, 100  
**Salze** Het  
**Sandmeyer-Reaktion** HalC ↑ N  
**Sauerstoff** 2, 485; 3, 145, 253, 705  
**Schiff'sche Basen** s. Azomethine  
**Schmidt-Reaktion** 1, 362  
**Scholl'scher Fluoren-Ringschluß** 2, 754  
**Schwefel** CC ↑ H; 1, 162; 2, 181; 3, 139, 141, 401  
**Schwefeldioxyd** 1, 341, 396; 463; 3, 343, 763  
**Schwefelsäureester** 3, 231  
 — aus Alkoholen 1, 122; 2, 133  
 Phenolen 1, 121  
 — Ausg. f.  
 Aethylenderivate 1, 740  
 Alkohole 1, 122  
 Oxidoverbindungen 2, 273  
 Sulfonsäuren 1, 466  
**Schwefeltetraoxyd** zur Sulfonierung 1, 460  
**Schwefelwasserstoff** 1, 19; 2, 534/5; 3, 122  
**Schenk** s. Willgerodt-Umlagerung  
**Seitenketten**, Abspaltung von — 3, 78  
 —, Einführung von — in ar. Kerne 2, 601  
**-Oxydation** OC ↑ C  
**Selen** CC ↑ H; 3, 759  
**Selenazole** 2, 580; 3, 537  
 —, polycyclische 2, 773  
**Selendioxyd** OC ↑ H; 2, 144, 172, 288; 3, 602

- Selenide**
- aus
    - Selenolen 3, 547
  - Ausg. f.
    - Diselenide 3, 533
- Selenocyanate** 3, 544
- Selenoisochromane** 2, 562
- Selenole**
- aus
    - Halogeniden 3, 547
  - Ausg. f.
    - Selenide 3, 547
- Selenophenring** 1, 507
- Seltene Erden** 2, 824/5
- Semicarbazide**
- aus
    - Nitroharnstoffen 2, 43
- Semicarbazone** 1, 319, 323; 2, 379, 401
- Ausg. f.
    - Oxoverbindungen 1, 195/6; 2, 225, 231; 3, 185
- Silane** 3, 442, 534/5, 542, 545
- spezielle s.
    - Halogensilane
    - Oxysilane
- Silber** 1, 699; 3, 33
- Kupfer** 1, 155
- acetat** 1, 221; 3, 754
- benzoat** 1, 146
- carbonat** 1, 218—20; 3, 218
- chlorid** 3, 293
- fluorid-Kupfer** 3, 436
- nitrat** 2, 216; 3, 219
- nitrit** 1, 372
- oxyd** OC ↑ Hal; 1, 190, 627—9; 2, 141; 3, 112, 147, 176
- Silbersalzabbau** 1, 453/4; 3, 489
- Silbersalze** 2, 260—2; 3, 88, 93, 217
- Silicate** s. Kieselsäureester
- Siliciumdioxyd-Aluminiumoxyd** 3, 78, 585
- Bariumoxyd** 3, 727
- Skita'sche Regel** 2, 47
- Skraup'sche Chinolin-Synthese** 1, 590; 2, 676; 3, 646, 648
- Sonn-Müller-Reaktion** 1, 72; 2, 122
- Spaltung** (s. a. Verseifung)
- von
    - Acetalen 1, 290; 2, 19, 22/3, 28, 33/4; 3, 711
    - Aethern HO ↑ C
    - Mercaptalen 2, 274
    - Razematen durch Chromatographie 2, 842
    - , oxydative der Kohlenstoff-Kette 1, 386; 3, 238
    - , partielle von Acetalen 2, 19
    - , reduktive 1, 547
- Stellungswechsel von Substituenten**
- cycl. Verbindungen 2, 628; 3, 591
- Stereoisomere** (s. a. Razemate), Trennung 3, 330
- Steroide** (s. a. Oxysteroide)
- Ausg. f.
    - 14-Oxysteroide 3, 132
    - , Glykoside 1, 219; 2, 201
    - , Schwefelsäureester 1, 122
- Stickstoffoxyde** (s. a. N-Oxyde) als Hilfsstoffe 1, 160/1; 3, 148, 191, 273
- Stickstoffpentoxyd** 2, 132
- Stickstoffwasserstoffsäure** 1, 338/9, 362
- Lösung**, Herstellung 2, 334
- Stilbazole** 2, 667
- Stilbene** 1, 772
- Stobbe-Kondensation** 2, 647
- Styrylheterocyclen** 1, 585, 602; 2, 665, 667/8, 684/5; 3, 156, 639, 662
- Substituenten**, cycl. Verbindungen, Stellungswechsel 2, 628; 3, 591
- Substitution** (s. a. Austausch)
- , asymm. 2, 340
- Succinoxyderivate**, Schutz der Hydroxylgruppe 2, 292
- Sulfaminsäuren** 3, 261
- Ausg. f.
    - Aminosulfonsäuren 3, 504
- Sulfanilyl-amidine** 2, 457
- amine**
- aus
    - Acetylsulfanilylaminen 1, 31, 36; 2, 52, 311
    - Aminen 1, 276; 2, 311/2; 3, 262
- guanidine** 2, 457
- Sulfate** s. Schwefelsäureester
- Sulphydrilverbindungen** s. Mercaptane
- Sulfidalkohole** 1, 482
- aus
    - Alkylphenacylsulfiden 1, 44
- Sulfide** s. Thioäther
- Sulfinsäuren**
- aus
    - Sulfonsäurechloriden 2, 5, 581
  - Ausg. f.
    - Quecksilberverbindungen, metallorganische 2, 581; 3, 549
    - Sulfone 2, 542, 556, 563—6; 3, 510, 527
    - Sulfonsäureamide 1, 269
- Sulfit** 2, 229; 3, 193
- Sulfite** s. Schwefligsäureester
- Sulfochloride** s. Sulfonsäurechloride
- Sulfonamide** s. Sulfonsäureamide
- Sulfonamidoacbonsäuren** 3, 180
- aus
    - Aminocarbonsäuren 1, 271

- (*Sulfonamidocarbonsäuren*)
- Ausg. f.
  - Cyansulfonylchloride* 2, 480
  - Sulfonate* als Hilfsstoffe 2, 326
  - Sulfone*
    - aus
      - Chinonen 2, 533, 542
      - Dienen 1, 459, 713
      - Hydrazen 1, 615
      - Sulfinsäuren 2, 542, 556, 563—6; 3, 510, 527
      - Sulfonsäurechloriden 2, 555, 567
      - Thioäthern 1, 115, 117, 492; 2, 542, 558; 3, 502
    - spezielle s.
      - 1,3-Ketosulfone
      - Sulfonylcarbonsäuren u. -ester
    - , *cyclische*
    - aus
      - Thioäthern 3, 105
  - Sulfoniumsalze* 1, 790; 2, 836
  - Sulfonsäure-amide* als Hilfsstoffe 3, 342
  - aus
    - Halogeniden 1, 377; 2, 459
    - Kohlenwasserstoffen 3, 511
    - Sulfinsäuren 1, 269
    - Sulfonsäurechloriden NS  $\uparrow\downarrow$  Hal
    - Sulfonsäuren 2, 307
    - Thioäthern 3, 420
  - Ausg. f.
    - Amine 1, 34
    - , sek. 2, 428, 459; 3, 21/2
    - N-Halogensulfonsäureamide 3, 259
    - Sulfonsäureamidine 2, 357
  - spezielle s.
    - Acetylsulfanilylamine
    - Sulfanilylamine
    - Sulfonylaminocarbonsäuren
    - Taurinamide
  - amidine
  - aus
    - Sulfonsäure-amiden 2, 357
    - chloriden 1, 272
  - Ausg. f.
    - Halogenide 3, 488
  - chloride (s. a. *Cyansulfonylchloride*)
  - aus
    - Kohlenwasserstoffen 2, 538; 3, 511
    - Mercaptanen 3, 418
    - Sulfonsäuren 1, 402
    - Thioäthern 3, 420
  - Ausg. f.
    - Mercaptane 3, 30
    - Sulfinsäuren 2, 5, 581
    - Sulfone 2, 555, 567
    - Sulfonsäure-amide NS  $\uparrow\downarrow$  Hal
    - amidine 1, 272
- 
- ester 2, 567
  - fluoride 3, 482
  - hydrazide
  - imide 1, 273
  - iminoester 1, 270
  - ester (s. a. Methyl-, p-Toluol-sulfonsäureester) 2, 262
  - aus
    - Sulfonsäurechloriden u. Aethern 2, 567
  - , Verseifung 2, 6, 7
  - fluoride
  - aus
    - Sulfonsäurechloriden 3, 482
  - imide
  - aus
    - Sulfonsäurechloriden 1, 273
  - iminoester
  - aus
    - Sulfonsäurechloriden 1, 270
  - Sulfonsäuren* (s. a. Austausch)
  - aus
    - Disulfiden 1, 119
    - Mercaptanen 1, 120
    - Schwefelsäureestern 1, 466
  - Ausg. f.
    - Sulfonsäurechloride 1, 402
  - spezielle s.
    - Amino-sulfonsäuren
    - Arylamino-
    - Oxy
  - Sulfonyl-carbonsäureester* 2, 566
  - carbonsäuren 2, 556
  - ketone s. Ketosulfone
  - Sulopersäure* 3, 98/9
  - Sulfoxide*
    - aus
      - Thioäthern 1, 116
    - Ausg. f.
      - Sulfonylimine 1, 268
  - Sulfurylchlorid* 1, 463; 3, 429, 441 bis 443, 509
  - Sulfonylimine*
    - aus
      - Sulfoxiden 1, 268
    - Sydone* 3, 331
  - Tanasescu* s. Lehmstedt
  - Taurinamide* 2, 310; 3, 24
  - Telluride*
    - aus
      - Telluroniumsalzen 2, 843
    - Tellurisochromane* 2, 562
    - Telluroniumsalze* 2, 573
    - Ausg. f.
      - Telluride 2, 843
  - Tellurverbindungen, organische* 1, 497, 502
  - Terpene, katalytische Oxydation* 1, 236

- Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze**  
2, 669
- Tetracyancyclopropane**  
— aus  
Oxyverbindungen 3, 684
- Tetrathionat** 2, 531
- Tetrazole**  
— aus  
Ringketonen 2, 334
- Thalliumverbindungen** 3, 541
- Thia-** s. a. Thio-
- Thiadiazine** 2, 536
- Thiamine**  
— Ausg. f.  
Thioäther 3, 503
- Thianaphtene** (s. a. Thioindoxyle) 3,  
758a
- 1,4-Thiazanring** 3, 280
- Thiazinring** 2, 546, 557, 560  
— aus  
Thiazolring 2, 608
- Thiazole**  
— aus  
Aminothiazolen 1, 92  
Mercaptothiazolen 1, 103
- , polycyclische 2, 773
- Thiazolidinring** 2, 543
- Offnung 3, 662
- Thiazolinring** 1, 490
- Thiazolumsalze**, Ausg. f. Cyanine
- Thiazolring SC** Hal; 1, 464/5; 2,  
569; 3, 509, 530
- Ausg. f.  
Thiazinring 2, 608
- Offnung 2, 608
- Thienoimidazole** 3, 365
- Thio-** s. a. Thia-
- Thioacetale** s. Mercaptale
- Thioäther**  
— aus  
Aethern 2, 541  
Aethylenderivaten 3, 496, 498/9,  
502
- Aminen 3, 518
- Halogeniden SC Hal
- Kohlenwasserstoffen 3, 505
- Mercaptanen 1, 471, 479—83; 2,  
544/5; 3, 518
- Pyridiniumsalzen 3, 516
- Thiaminen 3, 503
- Thiochloriden 2, 542
- Ausg. f.  
Kohlenwasserstoffe 2, 112—4
- Mercaptane 1, 38
- Sulfone 1, 115, 117, 492; 2, 542,  
558; 3, 502
- , cyclische 3, 105
- Sulfonsäure-amide u. -chloride 3,  
420
- Sulfoxyde 1, 116
- spezielle s.  
Alkylphenacylsulfide
- 4-Alkylthiopyridiniumsalze
- Aminothioäther
- Dioxyarylthioverbindungen
- 2-Halogenthioäther
- Nitrothioäther
- Oxythioäther
- Sulfidalkohole
- , cyclische
- aus  
Oxidooverbindungen 3, 513
- , symm. 2, 570
- — aus  
Mercaptanen 3, 418
- Thioamide** s. Carbonsäurethioamide
- Thiobarbitursäuren** 2, 549
- Thiocarbaminsäureester**  
—, S-Alkylierung 3, 519
- aus  
Thiocyanaten 2, 153
- Thiocarbimide** s. Isothiocyanate
- Thiocyanate**  
— aus  
Aminen 1, 470
- Ausg. f.  
Disulfide 2, 530
- Mercaptane 2, 54
- Thioäther 2, 568
- Thiocarbaminsäureester 2, 153
- Thioformamide**  
— aus  
Aminen 1, 398/9; 3, 393
- Thiohalogenide**  
— aus  
Polysulfiden 3, 419
- Ausg. f.  
Thioäther 2, 542
- Thioharnstoff** als Hilfsstoff 3, 513
- Thioharnstoffe** (s. a. Isothioharn-  
stoffe) als Hilfsstoffe 3, 399
- aus  
Aminen 1, 363; 3, 530
- Isothiocyanaten 1, 284; 3, 266
- Thioindoxylring** 1, 717; 2, 809
- Thioisochromane** 2, 562
- α-Thioketocarbonsäuren**  
— aus  
Aldehyden, Aufbau um 2 C-  
Atome 3, 662
- Ausg. f.  
α-Ketocarbonsäureoxime 3, 662
- Thioketone** (s. a. 4-Thiopyridone)  
— aus  
Ketonen 3, 514
- Kohlenwasserstoffen 2, 573
- Thiokohlensäuredisulfide**  
— aus  
Xanthaten 2, 531

- Thiolsäureester** (s. a.  $\beta$ -Chlorthiolsäureester)  
 — aus  
   Aethylenderivaten 1, 457  
   Carbonsäurechloriden 2, 101  
 — Ausg. f.  
   Aldelhyde 3, 74  
   Alkohole 2, 101, 115  
   Mercaptane 1, 457
- Thiolsäuren**  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden 1, 491
- Thionylchlorid**  $\text{HgCl} \uparrow \text{O}$ ; 1, 144, 395, 750; 2, 206, 518, 682
- Thiophanring** 1, 558/9; 3, 499
- Thiophenole**  
 — aus  
   Aminen 1, 717
- Thiophenring** 1, 486; 2, 561
- 4-Thiopyridone**  
 — Ausg. f.  
   4-Alkylthiopyridiniumsalze 3, 495
- Thiosulfate** s. Alkylthiosulfate
- Thiosulfonsäuren** s. Alkaloid-thiosulfonsäuren
- Thiouracile** 3, 323
- Thiuroniumsalze** (s. a. Isothioharnstoffe)  
 — Ausg. f.  
   Kohlenwasserstoffe 2, 111  
 — Spaltung 2, 844  
 — spezielle s.  
   p-Brombenzylthiuroniumsalze  
   Dioxyarylthioverbindungen  
 — von  
   Carbonsäuren 1, 791  
   Oxobisulfitverbindungen 1, 792
- Tiemann** s. Reimer
- Tiffeneau-Umlagerung** 1, 672
- Titandioxyd** 1, 105
- Titanetrachlorid** 3, 176
- Tokopherol-Synthese** 1, 678; 2, 739
- p-Toluolsulfonsäure** als Hilfsstoff 3, 164/5, 735
- p-Toluolsulfonsäurechlorid**  
 als Hilfsstoff 3, 166
- p-Toluolsulfonsäure-dichloramid**  
 s. Dichloramin-T
- p-Toluolsulfonsäureester** 1, 125, 422; 2, 134  
 — Ausg. f.  
   Aether 3, 596  
   Amine 2, 353  
   Halogenide 1, 422; 2, 121, 505; 3, 455  
   Kohlenwasserstoffe, Synthese 3, 691  
   Phtalimide, subst. 2, 362  
 — Spaltung 2, 6/7
- Tosylierung** s. p-Toluolsulfonsäureester
- Triäthylamin** als Hilfsstoff 2, 656; 3, 629, 685, 752
- Trialkylsilylsulfate** 3, 106
- Triarylmethane**  
 — aus  
   Diarylcarbinolen 2, 679
- Triazafluorene** 3, 356
- Triazene**  
 — aus  
   Arylaminen 1, 607
- 1,3,5-Triazine, Dihydro-**
- Ausg. f.**  
   Pyrimidine 1, 765
- 1,2,4-Triazinring** 2, 370
- 1,3,5-Triazinring** 3, 349
- aus**  
   Nitrilen 1, 285, 287; 3, 277
- Triazol-o-dialdehyde** 1, 290
- 1,2,3-Triazole** (s. a. Osotriazole) 1, 262—4; 3, 258
- Ausg. f.**  
   Carbazole 1, 614
- 1,2,4-Triazole** 3, 317, 380
- Trichloracetophenon** zur Benzoylierung 2, 460
- Trichlorbrommethan** (s. a. Polyhalogenalkane) als Hilfsstoff 3, 263
- 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan**  
 (DT)-derivate 2, 677; 3, 650, 652
- Triketone**  
 — Ausg. f.  
   Diketone 3, 759
- Trimethincyanine** 2, 687/8
- Trimethylbenzylammoniumhydroxyd** 3, 284, 495, 605
- Triphenylmethylderivate** von  
 Alkoholen 1, 212/3, 216; 2, 249/50; 3, 212
- Spaltung** 1, 216; 2, 27; 3, 10
- Triphenylmethylnatrium** als Hilfsstoff 2, 750
- Trithiocarbonate**  
 — aus  
   Oxidooverbindungen 3, 512
- Triton B** s. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd
- Triptyl** s. Triphenylmethyl...  
**Tschitschibabin-Reaktion** 2, 341  
 Wanderung
- Verseifung** bei schwerverseifbaren  
**Tschugaeff**, Dehydratisierung über Xanthate 1, 737
- Ullmann-Fettvadjian'sche Acridin-ring-Synthese** 2, 638
- Ullmann'sche Reaktion** 2, 445
- Umacylierung** 3, 239

- Umesterung* 2, 277  
*Umlagerung* (s. a. Allylumlagerung,  
 Epimerisierung, Stellungs-  
 wechsel) ↗  
 —, *cis-trans* 3, 589  
 — von  
 Heterocyclen 2, 629  
 Oxidoverbindungen 2, 13  
 — zu konjugierten Mehrfachbin-  
 dungen 2, 203, 495, 619, 624/5;  
 3, 590  
 — zum ar. System 2, 801  
*Unterchlorigsäure* s. Hypohalogenite  
*Unterphosphorigsäure* 1, 84/5  
*Uracilring* 3, 404  
 -Oeffnung 3, 265  
*Uramidoderivate* von Aminen 3, 746  
 — Spaltung 3, 29  
*Uretidine*  
 — aus  
 Isocyanaten 1, 286  
 — Ausg. f.  
 Biurete 1, 283  
*Urethane*  
 — aus  
 Alkoholen 1, 247; 3, 124/5, 368  
 Aminen 3, 372  
 Carbonsäure-amiden 2, 337  
 -aziden 1, 247, 358, 389  
 -hydraziden 2, 336  
 Phenolen 3, 216  
 — Ausg. f.  
 Allophanate 3, 276  
 Amine 2, 53; 3, 28, 189  
 — spezielle s.  
 Carbobenzoxyderivate von  
 Aminen  
 α-Cyanurethane  
 Nitrosourethane  
*Uronsäuren*  
 — aus  
 Glykosiden 2, 189; 3, 148  
*Vanadinpentoxyd* 1, 235; 3, 133  
 -Aluminimoxyd 3, 84  
*Verbindungen, ungesättigte*  
 s. Acetylen- u. Aethylderivate  
*Verdopplung des Molekülgerüsts*  
 s. Dimerisierung  
*Veresterung* s. Carbonsäure-,  
 Sulfonsäure-ester  
 —, azeotrope 3, 164, 168  
*Verschiebung* s. Umlagerung,  
 Verbindungen 2, 21  
 —, partielle 1, 3; 2, 29  
 — — von Säureamiden 3, 180  
 —, selektive 2, 52  
*Verseifung* bei schwerverseifbaren  
*Vinyläther*  
 — Ausg. f.  
 Acetale 3, 134
- Vinylalkohole* (s. a. Aldehyde)  
 — aus  
 Ketenen 3, 564  
*Vinylcyanid* (s. a. Cyanäthylierung)  
 — Ausg. f.  
 Cyanäthyläther 2, 157/8  
*Walden'sche Umkehrung* 3, 464  
*Wanderung der Kohlenstoff-Doppel-  
 bindung* (s. a. Umlagerung) 2,  
 619/20, 801; 3, 592  
*Wasserabspaltung* s. Dehydrati-  
 sierung  
*Wasseranlagerung* OC ↓  
*Wasserstoffperoxyd* OS ↓ S; 1, 103,  
 135, 193, 245, 293; 2, 166, 170—2,  
 265, 297, 631; 3, 95a, 126, 274,  
 440  
*Wieland'scher Abbau* von Gallen-  
 säuren 1, 752; 3, 733  
*Willgerodt-Umlagerung* 1, 151/2; 2,  
 180/1; 3, 139, 141, 401  
*Wismutverbindungen, metall-  
 organische* 3, 540  
*Wolff-Kishner-Reduktion* 1, 80—2;  
 2, 95—100; 3, 57  
*Wurtz-Fittig-Synthese* 1, 633; 2, 710/  
 a; 3, 669  
*Xanthate*  
 — Ausg. f.  
 Acylxanthate 2, 551  
 Thiokohlensäuredisulfide 2, 531  
*Xanthene* 2, 636; 3, 163, 647  
 —, Octahydro- 3, 634  
*Xanthine* 2, 440  
*Xanthogenamide* s. Thiocarbamin-  
 säureester  
*Xenglycarbamate* 2, 323  
*Zetzsche* s. Rosenmund  
*Zink* HN ↑ O, HC ↑ O, CC ↓ OC,  
 CC ↑ Hal; 1, 17/8, 40, 576; 2, 4,  
 145, 224, 386, 731, 821; 3, 30, 62,  
 70, 86, 186, 251, 461, 537, 539, 574  
 -/Kupfer 2, 736  
 -Amalgam HC ↑ O  
 -alkyle 1, 695  
 -alkylhalogenide 1, 696/7  
 -chlorid OC ↑ O, HalC ↑ O, CC ↑ O,  
 CC ↑ Hal, CC ↑ O; 1, 618, 620;  
 2, 547/8, 567, 606/7, 814, 838;  
 3, 328, 744  
 -cyanid 1, 616/7  
 -dimethyl 1, 695  
 -salze 3, 221  
*Zinkstaub, verkupfert* 1, 67  
*Zinn* 1, 267; 2, 570, 649  
 -(II)-chlorid 1, 25, 193; 2, 41/2, 109,  
 226, 304, 471; 3, 13, 59, 63, 190  
 -(IV)-chlorid 1, 584, 778—80; 2, 150,  
 672, 739, 751; 3, 424, 567

Zinnverbindungen, metallorganische  
3, 423/4

Zucker s. Kohlehydrate  
Zuckersäuren, Acylierung 3, 221

### *Zeitschriften-Abkürzungen*

A.	Liebig's Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ar.	Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
C. r.	Comptes rendus (Paris)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
M.	Monatshefte für Chemie
Org. Synth.	Organic Syntheses
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
Soc.	Journal of the Chemical Society
Synth. Meth.	Synthetische Methoden der Organischen Chemie

Die übrigen Zeitschriften-Abkürzungen siehe Beilsteins Handbuch der organischen Chemie oder Chemical Abstracts

## Abkürzungen

A:	Ausbeute	o. H.	ohne Hilfsstoffe
Ae.	Diäthyläther	prim.	primär
abs.	absolut	%ig.	prozentig
äther.	ätherisch	Roh-A:	Rohausbeute
Alk.	Aethylalkohol	s.	siehe
alkal.	alkalisch	s. a.	siehe auch
alkoh.	alkoholisch	sd.	siedend
ar.	aromatisch	sek.	sekundär
at	Atmosphäre	Smp.	Schmelzpunkt
Ausg. f.	Ausgangsmaterial für (die Darst. von . . .)	stdg.	ständig
B:	Beispiel	Stde.	Stunde
Bzl.	Benzol	Stdn.	Stunden
Chlf.	Chloroform	subst.	substituiert
D.	Dichte	symm.	symmetrisch
Darst.	Darstellung	Temp.	Temperatur
fl.	flüssig	tert.	tertiär
gesätt.	gesättigt	u.	und
Ggw.	Gegenwart	u. a.	und andere
konz.	konzentriert	ü. Z.	über Zwischenprodukte
Lsg.	Lösung	verd.	verdünnt
Min.	Minute	Verf.	Verfahren
Mitarb.	Mitarbeiter	Vf.	Verfasser
Mitt.	Mitteilung	vgl.	vergleiche
ms.	meso	W.	Wasser
n.	normal	wss.	wäßrig
		W. B. s.	Weitere Beispiele siehe
		z. B.	zum Beispiel

## Zeichen

Abgabe	↑	Ringschluß
Aufnahme	↓	Ringöffnung
Austausch	↔	Umlagerung
Elektrolyse	↖	

Bei mehrstufigen Synthesen beziehen sich eingeklammerte Ausbeuteangaben auf die unmittelbar vorhergehende Stufe.

## English Key to the Index (Register)

*see under*

Acetylation	Acylierung
Acids, derivatives	Carbonsäure-, Sulfonsäure-derivate
Acylacetic esters	Acylessigester
Acylation	Acylierung
C-Acyl exchange	C-Acyl-Austausch
Acylquinol ethers	Acylhydrochinonäther
Addition	Anlagerung
Alcohols	Alkohole
Alicyclic compounds	Isocyclen
Alkene oxides	Oxidoverbindungen
Alkenes	Aethylenderivate
Alkoxides	Alkoholate
Alkylation	Alkylierung
Alkylideneacetooacetic esters	Alkyldenacetessigester
S-Alkylthioureas	Iothioharnstoffe
Allyl rearrangement	Allylumlagerung
Anhydrosugars	Anhydrozucker
Aromatic compounds	Arylderivate, Isocyclen
Arylation	Arylierung
Aspartic acids	Asparaginsäuren
Benzene ring system	Benzolringssystem
Benzoylation	Acylierung
Bile acid derivatives	Gallensäurederivate
Bismuth compounds	Wismutverbindungen
Boric acid	Borsäure
Boron fluoride	Borfluorid
Bromine	Brom
Bromo-	Brom-
Carbamates, carbamic acid esters	Urethane
Carbethoxylation	Carbäthoxylierung
Carbohydrates	Kohlehydrate
Carbon dioxide	Kohlendioxyd
Carbonyl compounds	Oxoverbindungen
Carboxylic acid-	Carbonsäure-
Carboxylic acid halides	Carbonsäure-bromide, -chloride, -fluoride
Carboxylic acids, branched	Carbonsäuren, verzweigte
Caro's acid	Sulfopersäure
Chain lengthening	Kettenverlängerung
Chichibabin	Tschitschibabin
Chlorine	Chlor
Chloro-	Chlor-
Chloroacetic acid	Chloressigsäure
Chromium	Chrom
Chugaeff	Tschugaeff
Cleavage	Spaltung
Compounds	Verbindungen
Copper	Kupfer
Coumarin	Cumarin
Coupling	Kupplung

	<i>see under</i>
Cyanogen bromide	Bromcyan
Cyclic ethers	Aether
Cyclization	Ringschluß
Deacylation	Verseifung
Degradation	Abbau
Dehydration	Dehydratisierung
Dehydrogenation	Dehydrierung
Diazo coupling	Diazokupplung
Displacement	Umlagerung, Wanderung
Disulfurdicarbothionates	Thiokohlensäuredisulfide
Earths, alkaline	Erdalkalien
Elimination	Abspaltung
Epoxides	Oxidoverbindungen
Esterification	Veresterung
Ether	Aether
Ethynyl derivatives	Acetylenderivate
Ethyl-	Aethyl-
Exchange	Austausch
Ferric, Ferrous	Eisen
Formic acid	Ameisensäure
Glycerols	Glycerine
Halogen compounds	Halogenide
Heterocyclic compounds	Heterocyclen
Hydrazoic acid	Stickstoffwasserstoffsäure
Hydrocarbons	Kohlenwasserstoffe
Hydrogenation	Hydrierung
Hydrogen fluoride	Fluorwasserstoffsäure
Hydrogen halide	Halogenwasserstoff
Hydrogen iodide	Jodwasserstoffsäure
Hydrogen peroxide	Wasserstoffperoxyd
Hydrogen sulfide	Schwefelwasserstoff
Hydrolysis	Hydrolyse, Verseifung
Hydroxy-	Oxy-
Hypohalites	Hypohalogenite
Hypophosphorous acid	Unterphosphorigsäure
Introduction of functional groups	Austausch von Wasserstoff
Iod-	Jod-
Iodine	Jod
Iodine bromide	Bromjod
Iodine monochloride	Chlorjod
Iron	Eisen
Isocyclic compounds	Isocyclen
Isothioureas	Iothioharnstoffe
Lead	Blei
Manganese	Mangan
Mercury	Quecksilber

	<i>see under</i>
Migration	Wanderung
Molecular compounds	Molekülverbindungen
Nitric acid	Salpetersäure
Nitrogen	Stickstoff
Nitrous acid esters	Salpetrigsäureester
Nucleus	Kern
Oxidation	Oxydation
Peracetic acid	Peressigsäure
Perbenzoic acid	Benzopersäure
Peroxymonosulfuric acid	Sulfopersäure
Phosphonic acids	Aethylenphosphinsäuren
Polymerization	Polymerisierung
Position shift	Stellungswechsel
Potassium	Kalium
Pyruvic acids	Brenztraubensäuren
Quin-	Chin-
Racemates	Razemate
Rare earths	Seltene Erden
Rearrangement	Umlagerung
Removal	Abspaltung
Replacement	Austausch
Ring closure	Ringschluß
Ring contraction	Ringverengung
Ring enlargement	Ringerweiterung
Ring opening	Ringöffnung
Saccharic acids	Zuckersäuren
Side chains	Seitenketten
Separation	Spaltung
Silica	Siliciumdioxyd
Sodium	Natrium
Sodium ethoxide	Natriumäthylat
Stannic, Stannous	Zinn
Sugars	Kohlehydrate
Sulfamic acids	Sulfaminsäuren
Sulfur	Schwefel
Sulfur monochloride	Chlorschwefel
Synthesis	Aufbau
Thiourea	Thioharnstoff
Tin	Zinn
Transacylation	Umacylierung
Transesterification	Umesterung
Triple bond	Acetylenderivate
Urea	Harnstoff
Uric acids	Harnsäuren

## Systematische Uebersicht

Reaktions-zeichen	Seite	Reaktions-zeichen	Seite	Reaktions-zeichen	Seite
HO ↓ HC	1	OÜ ↓ OÜ	55	NC ↓ ON	131
HO ↓ O	1	OÜ ↓ OC	56	NC ↓ OC	131
HO ↓ ON	1	OÜ ↑ H	56	NC ↓ NN	132
HO ↓ OC	1	OÜ ↑ Hal	56	NC ↓ NC	132
HO ↑ N	1	OÜ ↑ C	57	NC ↓ SC	137
HO ↑ Hal	2	OC ↓ HO	58	NC ↓ CC	137
HO ↑ S	2	OC ↓ HC	58	NC ↗ HN	141
HO ↑ C	3	OC ↓ OO	59	NC ↗ ON	141
HO ↑ O	7	OC ↓ ON	60	NC ↗ OC	141
HN ↓ ON	8	OC ↓ OC	60	NC ↗ NS	142
HN ↓ NN	8	OC ↓ NC	63	NC ↗ CC	142
HN ↓ NC	9	OC ↓ CC	65	NC ↑ H	143
HN ↑ O	9	OC ↗ HO	71	NC ↑ O	148
HN ↑ N	13	OC ↗ HC	71	NC ↑ N	172
HN ↑ S	13	OC ↗ ON	73	NC ↑ Hal	174
HN ↑ C	14	OC ↗ OC	73	NC ↑ S	188
HS ↑ Hal	18	OC ↗ NC	74	NC ↑ C	190
HS ↑ C	18	OC ↗ CC	74	NC ↑ H	193
HC ↓ OC	19	OC ↑ H	75	NC ↑ O	194
HC ↓ NC	23	OC ↑ O	79	NC ↑ N	196
HC ↓ CC	24	OC ↑ N	88	NC ↑ Hal	197
HC ↗ OC	28	OC ↑ Hal	97	NC ↑ S	198
HC ↑ O	29	OC ↑ S	109	NC ↑ C	199
HC ↑ N	34	OC ↑ C	111	HalHal ↓ Hal	200
HC ↑ Hal	36	OC ↑ H	116	HalS ↑ H	201
HC ↑ S	39	OC ↑ O	118	HalS ↑ O	201
HC ↑ C	41	OC ↑ N	119	HalS ↑ S	201
HC ↑ O	44	OC ↑ Hal	119	HalS ↑ C	202
HC ↑ N	46	OC ↑ C	119	HalÜ ↑ O	202
HC ↑ C	46	NN ↑ H	121	HalÜ ↑ Hal	203
ON ↓ N	49	NN ↑ O	123	HalÜ ↑ C	203
ON ↑ H	50	NN ↑ N	124	HalC ↓ OC	203
ON ↑ O	51	NN ↑ C	125	HalC ↓ NC	204
ON ↑ N	51	NN ↑ H	125	HalC ↓ CC	204
ON ↑ H	52	NN ↑ O	126	HalC ↑ H	206
OHal ↓ Hal	52	NN ↑ C	126	HalC ↑ O	213
OHal ↑ Hal	52	NHal ↑ H	127	HalC ↑ N	221
OS ↓ HO	53	NS ↑ O	128	HalC ↑ Hal	223
OS ↓ S	53	NS ↑ Hal	128	Hal ↑ S	224
OS ↑ Hal	54	NÜ ↑ H	130	HalC ↑ C	225
OS ↑ C	55	NÜ ↑ Hal	130	SS ↓ S	226

Reaktions-zeichen	Seite	Reaktions-zeichen	Seite	Reaktions-zeichen	Seite
SS $\uparrow\downarrow$ C	226	$\ddot{U}C \downarrow CC$	247	CC $\uparrow\downarrow$ S	319
SS $\uparrow\downarrow$ H	227	$\ddot{U}C \uparrow\downarrow H$	247	CC $\uparrow\downarrow$ C	319
SÜ $\uparrow\downarrow$ O	227	$\ddot{U}C \uparrow\downarrow O$	248	CC $\uparrow\downarrow$ H	324
SC $\downarrow$ OC	227	$\ddot{U}C \uparrow\downarrow N$	249	CC $\uparrow\downarrow$ O	328
SC $\downarrow$ NC	228	$\ddot{U}C \uparrow\downarrow Hal$	250	CC $\uparrow\downarrow$ N	343
SC $\downarrow$ SC	228	$\ddot{U}C \uparrow\downarrow S$	252	CC $\uparrow\downarrow$ Hal	345
SC $\downarrow$ CC	229	$\ddot{U}C \uparrow\downarrow C$	252	CC $\uparrow\downarrow$ S	351
SC $\cap$ NS	232	CC $\downarrow$ HC	253	CC $\uparrow\downarrow$ C	351
SC $\uparrow\downarrow$ H	232	CC $\downarrow$ OC	253	EIN $\uparrow\downarrow$ H	353
SC $\uparrow\downarrow$ O	235	CC $\downarrow$ NC	261	EIN $\uparrow\downarrow$ O	354
SC $\uparrow\downarrow$ N	237	CC $\downarrow$ SC	264	EIN $\uparrow\downarrow$ C	354
SC $\uparrow\downarrow$ Hal	239	CC $\downarrow$ CC	264	EIHal $\uparrow\downarrow$ O	355
SC $\uparrow\downarrow$ C	244	CC $\cap$ HC	269	EIU $\uparrow\downarrow$ O	355
SC $\uparrow\downarrow$ H	244	CC $\cap$ OC	272	EIU $\uparrow\downarrow$ Hal	355
SC $\uparrow\downarrow$ S	245	CC $\cap$ NC	273	EIC $\uparrow\downarrow$ H	356
SC $\uparrow\downarrow$ C	245	CC $\cap$ HalC	274	Het $\downarrow$ N	356
ÜÜ $\uparrow\downarrow$ O	245	CC $\cap$ CC	274	Het $\downarrow$ Hal	358
ÜÜ $\uparrow\downarrow$ Hal	246	CC $\uparrow\downarrow$ H	274	Het $\downarrow$ S	358
ÜÜ $\uparrow\downarrow$ C	246	CC $\uparrow\downarrow$ O	276	Het $\uparrow\downarrow$	358
ÜÜ $\uparrow\downarrow$ Hal	246	CC $\uparrow\downarrow$ N	302	So	359
ÜC $\downarrow$ HalC	247	CC $\uparrow\downarrow$ Hal	307		

**Hochleistungs-Eindampfanlagen**

mit und ohne Thermokompression

**Vakuum-Destillations-Anlagen**

**Einrichtungen für die Lack- und Firnisindustrie**

**Trocknungseinrichtungen**

mit Lüftung und unter Vakuum arbeitend

**Kombinierte Vakuum-Desinfektions- und  
Entwesungsanlagen**

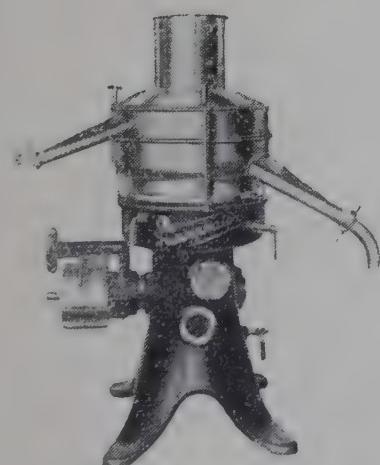
**Beheizung industrieller Apparate mit Dowtherm**

bis 360° C

**Verschraubungen aus Chromnickelstahl**

Kessel, Apparate und Rohrleitungen in Flußeisen, rostfreien und  
plattierten Stählen, Kupfer, Aluminium, Reinnickel usw.

**HCH. BERTRAMS AG., BASEL 13**



Die

*Triumphator*

**Feinklär-Zentrifuge**

für Oel-, Lack- und Farben-Fabriken,  
sowie für die chemische Industrie.

Beste in- und ausländische Referenzen!

Kostenlose und unverbindliche Beratung

**MASCHINENFABRIK CHAM A.G., CHAM**

## BEZUGSQUELLENVERZEICHNIS

### Analysenwaagen

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstrasse 45, Zürich  
Max Keller, Waagenfabrik, Kräuelgasse 9, Zürich  
E. Mettler, Künacht, Verkaufsbureau Zürich, Pelikanstrasse 19

### Anlagen und Apparate für die chem. Nahrungsmittel- und Getränke-Industrie

Hch. Bertrams A.-G., Vogesenstrasse 101, Basel

### Durchflusßmesser

Dr. H. Müller, Ing., Scheuchzerstrasse 71, Zürich

### Hochvakuum-Technik

Novelectric A.-G., Claridenstrasse 25, Zürich

### Glasgeräte

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstrasse 45, Zürich

### Klimaanlagen

Paul Schenk, „Im Schermen“, Ittigen (Bern)

### Kolorimeter

A.-G. für Meßapparate, Bundesgasse 33, Bern

### Laborwaagen

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstrasse 45, Zürich  
Max Keller, Waagenfabrik, Kräuelgasse 9, Zürich  
E. Mettler, Künacht, Verkaufsbureau Zürich, Pelikanstrasse 19

### Lack-Zentrifugen

Maschinenfabrik Cham A.-G., Cham

### Luftbefeuhter

Paul Schenk, „Im Schermen“, Ittigen (Bern)

### Meßgeräte (elektr.)

A.-G. für Meßapparate, Bundesgasse 33, Bern

### Mikroskope

A.-G. für Präzisionsmechanik, Alpenstrasse 12, Zug

### Mikrotome

A.-G. für Präzisionsmechanik, Alpenstrasse 12, Zug

### Rührwerke

Dr. H. Müller, Ing., Scheuchzerstrasse 71, Zürich

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstrasse 45, Zürich

### Säure-Pumpen

WEKA GmbH., Wetzikon

### Vibrationsförderer (elektr.)

Max Keller, Waagenfabrik, Kräuelgasse 9, Zürich

### Vibrationsrührwerke

Chemie-Apparatebau A.-G., Scheuchzerstrasse 71, Zürich

### Zentrifugen

A.-G. für Präzisionsmechanik, Alpenstrasse 12, Zug

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstrasse 45, Zürich

# Fortschritte der Biochemie

1938-1947

von Prof. Dr. F. Haurowitz

VIII und 364 Seiten mit 5 Abbildungen. 1948. Preis sFr. 40.—

Das Werk ist eine Fortsetzung der vom gleichen Verfasser in den Jahren 1925, 1931 und 1938 herausgegebenen Fortschrittsberichte gleichen Titels. Es vermittelt Medizinern, Chemikern, Pharmazeuten, Biologen und Naturwissenschaftlern die bedeutenden Fortschritte der Biochemie des Menschen und der Tiere von 1938 bis 1947 und enthält über 2200 Literaturzitate!

Die neuen Forschungsergebnisse sind möglichst elementar dargestellt und das Neue stets vom Bekannten ausgehend aufgebaut, um das Verständnis zu erleichtern. — Berücksichtigung fand erstmals die Thermodynamik in einem besonderen Kapitel, was sicher allgemein begrüßt werden wird.

Auch dieser Band stellt wieder einen aufschlußreichen Querschnitt durch die gesamte biochemische Forschung der letzten Jahre dar.

## *Aus dem Inhalt:*

I. Verwendung von Isotopen in der Biochemie. II. Verteilung der Mineralstoffe. III. Bildung organischer Substanzen aus anorganischen Verbindungen. IV. Kohlehydrate. V. Polysaccharidsäuren, Aminopolysaccharide und Glukoproteide. VI. Konstitution und Stoffwechsel der Fettsäuren und ihrer Verbindungen. VII. Karotinoide. VIII. Sterine und Steroide. IX. Chemie der Proteine. X. Eiweißstoffwechsel. XI. Der Blutfarbstoff und seine Derivate. XII. Hormonproteine. XIII. Vitamine und Wuchsstoffe. XIV. Bakterielle und pflanzliche Wirkstoffe. XV. Nukleinsäuren und ihre Derivate. XVI. Zwischenmolekulare Kräfte in der lebenden Substanz. XVII. Hydrolasen. XVIII. Oxydoreduktionen. XIX. Thermodynamik und Kinetik bei biochemischen Reaktionen. XX. Chemie der Muskelkontraktion. XXI. Chemie der Nervenerregung. XXII. Immunochemie. XXIII. Zytchemie. XXIV. Methodik.

*Schweiz. Med. Wochenschr.* (Nr. 46, 1944) : «Der vorliegende Band, der die wesentlichen Ergebnisse der physiologischen Chemie während des vergangenen Jahrzehnts in einem Bande von beschränktem Umfang zusammenfaßt, wird einem weiten Kreis von Interessenten sehr willkommen sein. Bei einer derartigen Publikation besteht die wesentliche Leistung in der geeigneten Auswahl aus der Überfülle des vorhandenen Stoffes. Der Verfasser hat diese Auswahl mit großer Sachkenntnis getroffen. Man vermißt in seinem Bericht keine der wichtigen Fragen, mit denen sich die biochemische Forschung in neuerer Zeit befaßt hat. In den einzelnen Kapiteln ist auf einem Minimum von Seiten ein großes Material zu einer gut lesbaren Darstellung verarbeitet worden.»

*Il Farmaco* (Anno 3º, N. 5) : «L'A. ha assolto brillantemente l'arduo compito di riassumere in poco spazio una mole così considerevole dei lavori in forma piana e comprensibile, coordinando in modo organico e logico le ricerche eseguite nei diversi campi dando al lettore un quadro aggiornato e completo delle moderne conoscenze sui vari argomenti. Ottima e molto curata la veste tipografica.»

---

BASEL (Schweiz)

S. KARGER

NEW YORK

# Structure et Activité Pharmacodynamique des

## Médicaments du Système Nerveux Végétatif

**Adrénaline, Acétylcholine, Histamine et leurs Antagonistes**

par D. Bovet et F. Bovet-Nitti

Institut Pasteur, Paris — Istituto Superiore di Sanità, Roma

849 pages avec 32 figures. 1948. sFr. 85.—

### *Extrait de la table des matières :*

I. L'adrénaline et les substances sympathomimétiques. II. Les poisons sympatholytiques, antagonistes de l'Adrénaline. III. La fonction parasympathomimétique de l'Acétylcholine et les poisons muscariniques. IV. L'Esérine et les inhibiteurs de la choline-estérase. V. L'Atropine et les substances parasympatholytiques. VI. La fonction synaptique de l'Acétylcholine et les poisons nicotiniques et curarisants. VII. L'Histamine et les poisons histaminiques. VIII. Antagonistes de l'Histamine et Antihistaminiques.

*Confinia Neurologica* (IX, 1949): «The authors who collaborated with Fourneau at the Pasteur Institute of Paris for 16 years are extremely well qualified for this task and have presented a very lucid outline, stressing the importance of the chemical structure for the pharmacodynamic activity. This volume deserves the most careful study not only by research workers but by all who are interested in the numerous practical applications of these drugs.»

*Revue Suisse de Pathologie et de Bactériologie* (Vol. XII, № 2): «... Ce bref résumé ne peut donner qu'une idée incomplète de la richesse de ce livre qui est certainement un des ouvrages les plus importants parus récemment en médecine. Il se base non seulement sur une connaissance approfondie de la littérature, mais encore sur de nombreux travaux personnels, en partie inédits, et le lecteur retrouvera à chaque page l'idée maîtresse des auteurs selon laquelle les rapports entre la constitution chimique des corps et leur action sont l'aboutissement et la justification de toute recherche pharmacodynamique.»

*Bollettino Chimico Farmaceutico* (Anno 88, Num. 5—6, 15/30 Marzo 1949): «... Bovet in questo nuovissimo volume ha raccolto si può dire tutto quanto è stato pubblicato sull'argomento con una ammirabile concisione e precisione: tavole, quadri sinottici e diagrammi fissano di frequente in maniera direi plastica le varie tappe ed i vari gradi attraverso cui gli studiosi sono giunti a conclusioni che ormai sono ritenute incontroverse.

... L'importanza dell'opera richiedeva una particolare cura editoriale e tipografica, cui la casa Karger ha brillantemente assolto con molta signorilità e precisione.»

*Journal de Genève* (13 janvier 1949): «C'est sous ce titre que vient de paraître un ouvrage d'une rare valeur qui marquera une date dans l'histoire de la physiologie et de la pharmacodynamie.»

---

BALE (Suisse)

S. KARGER

NEW YORK

